Rok II. luty 1938 Nr 2.

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ Związku Inżynierów Chemików R. P.
i Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Inż. A. KACZOROWSKI

Współczesne metody produkcji aluminium

Część I. Otrzymywanie półproduktów.

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Aluminium jest metalem b. rozpowszechnionym w przyrodzie lecz w stanie rodzimym nie występuje, co tłumaczy się w pierwszym rzędzie jego wielkim powinowactwem do tlenu.

Najważniejszym surowcem nadającym się do fabrykacji aluminium są jego tlenki lub wodorotlenki, jednakże tlenki spotyka się b. rzadko. Pospolitsze już są hydraty tlenków, mianowicie: diaspor ($Al_2O_3 . H_2O$) i hydrargilit ($Al_2O_3 . 3H_2O$).

Największa ilość aluminium znajduje się w przyrodzie w postaci glinokrzemianów w najrozmaitszych odmianach i kombinacjach z Na, Ca, Fe, Mg itp.

Z glinokrzemianów najpospolitszymi są gliny, kaoliny, granity i szpaty polne, które z reguły nie posiadają jednolitego charakteru, a są mieszaninami różnych minerałów.

Nie wszystkie jednak materiały, zawierające Al mogą być brane pod uwagę jako rudy aluminiowe. Różne czynniki odgrywają tu rolę, a przede wszystkim skład chemiczny i mineralogiczny oraz możliwość łatwej technicznie i ekonomicznie wygodnej przeróbki na glinkę. Ze względu na skąpe i nie równomierne rozłożenie na kuli ziemskiej boksytów (właściwych rud aluminiowych) oraz specjalne warunki gospodarki narodowej wzrasta zainteresowanie substancjami, których dziś właściwie rudami jeszcze nazwać nie można.

B o k s y t jest materiałem złożonym, w skład którego wchodzą: hydraty tlenku (diaspor i hydrargilit) krzemionka, tlenek żelazowy, woda związana chemicznie i czasami tlenek tytanu. Prócz w. w. boksyty zawierają jeszcze CaO i MgO, a rzadziej Na_2O, K_2O, S, i inne. Zawartość Al_2O_3 w boksytach waha się w granicach 40 — 70%, a niekiedy nawet do 75%.

Boksyty powstały na skutek wietrzenia bazaltów, granitów i gnejsów. Wydobywanie boksytów rozpoczęto w latach 70-tych ub. stulecia. Boksyty występują we wszystkich niemal częściach świata, lecz większymi skupieniami w niewielu tylko miejscach. Z państw, które są ważniejszymi producentami boksytów należy wymienić: Francję, Węgry, St. Zj. A. P., Jugosławię, Gujanę Holenderską i Bryt., Italię i Rumunię. Skład przeciętny boksytów franc.: Al_2O_3—60 do 65%; Fe_2O_3— do 15%; SiO_2 — ok. 3%.

Do znacznie gorszych surowców dla produkcji aluminium należą: kaolin i glina oraz ałunit, nefelin i leucyt.

K a o l i n y powstają przez wietrzenie skaleni oraz łyszczyków. Kaolinowi odpowiada wzór $Al_2O_3 . 2\,SiO_2 . 2\,H_2O$; bywa on zazwyczaj zanieczyszczony skaleniem i krzemionką. Silnie zanieczyszczone zwą się glinami. Zawartość Al_2O_3 w glinach waha się od 20 — 40%, a zawartość SiO_2 dochodzi do 60 i więcej %. Gliny są bardzo rozpowszechnione i tworzą duże złoża.

A ł u n i t, jest solą podwójną o wzorze $K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_2$ 4 Al $(OH)_8$ z domieszkami SiO_2, Fe, Na i P. Podczas otrzymywania z niego tlenku można produkować ubocznie kwas siarkowy i sole potasowe. Występuje w S. Z. A. P., Australii i Rosji.

N e f e l i n o wzorze $(Na,K)_2O . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$. zawiera niewielkie ilości SiO_2 Występuje w Rosji.

L e u c y t o wzorze $K_2O . Al_2O_3 . 4\,SiO_2$. Występuje w Italii, S. Z. A. P. i w Niemczech.

Metody otrzymywania tlenku glinu.

W miarę rozwoju elektrolitycznej produkcji aluminium powstawały coraz to nowe fabryki przerabiające surowce na półprodukty wyjściowe dla hut aluminiowych.

Głównym półproduktem, stanowiącym surowiec dla elektrolitycznego otrzymywania alumi-

nium jest tlenek glinu, który musi być bardzo czysty. (98—99,5% Al_2O_3, do 0,3% SiO_2 i do 0,15% Fe_2O_3). Najbardziej szkodliwymi zanieczyszczeniami podczas otrzymywania tlenku z boksytu są: tlenek żelaza i krzemionka, one bowiem dostając się do elektrolitu dokoncentrowują się tak dalece, że mogą uniemożliwić prowadzenie elektrolizy.

Istnieje cały szereg metod otrzymywania tlenku glinu z boksytów, które można podzielić na trzy grupy:

1. metody alkaliczne,
2. „ kwaśne,
3. „ elektrotermiczne.

Metody alkaliczne.

Najważniejszą z wymienionych jest grupa metod alkalicznych prawie wyłącznie stosowanych w technice. Polegają one na działaniu alkaliami na boksyt, zamieniając zawarty w nich tlenek na gliniany rozpuszczalne w wodzie. Roztwór glinianu po odsączeniu od tzw. szlamu czerwonego (zawierającego Fe_2O_3, SiO_2 i TiO_2) poddaje się hydrolizie, na skutek której wydziela się wodorotlenek glinu. Po odsączeniu wodorotlenek podlega kalcynacji i powstaje bezwodny tlenek.

W zależności od sposobu roztwarzania Al_2O_3 zawartego w boksytach można stosować „proces mokry", polegający na traktowaniu boksytu roztworem ługu sodowego lub też „proces suchy", polegający na prażeniu rud w piecach obrotowych lub topieniu w piecach elektrycznych z solami metali alkalicznych wzgl. ziem alkalicznych (przeważnie węglanami) celem otrzymania glinianu w stanie stałym, który następnie ługuje się wodą lub roztworem sody.

Metody alkaliczne mokre.

Do typu „mokrych" należy metoda Bayera do dziś najbardziej rozpowszechniona. Według tej metody można przerabiać boksyty wysokiego gatunku tj. o b. małej zawartości krzemionki. Boksyty najpierw się suszy w t. ca 200°, a niekiedy nawet w wyższej (350—400°) celem usunięcia organicznych zanieczyszczeń. Jednakże temperatura musi być tak uregulowana, ażeby nie dopuścić do przejścia tlenku w tzw. „martwą" postać trudno ulegającą ługowaniu alkaliami. Suszenie odbywa się w piecach obrotowych (typu cementowego) ok. 50 m. dług., ogrzewanych gazem lub ropą.

Wysuszony boksyt idzie na łamacze i młyny bębnowe, a po zmieleniu zadaje się go stężonym roztworem ługu sodowego o c. wł. 1,46. Ługowanie odbywa się w autoklawach pod ciśn. 5—7 Atm. w t. 160—170° i trwa 2—3 godzin. Większość glinki przechodzi do roztworu, wytwarzając glinian sodowy ($Na_2O . Al_2O_3$), a tlenek żelaza i tytanu przechodzą do stałej pozostałości tw. szlamu czerwonego. Krzemionka natomiast w odpowiednich warunkach tworzy z alkaliami i glinką nierozpuszczalne w alkaliach glinokrzemiany, przechodzące do szlamu. Wzrost zawartości SiO_2 w boksycie pociąga za sobą wzrost strat zarówno Al_2O_3, jak i alkalii (na każdy kg SiO_2 zawart. w boksycie traci się 1,1—2,0 kg Al_2O_3 i 1—3 kg Na_2CO_3). Bayer zaleca stosować do ługowania boksytów tyle alkalii, ażeby stosunek $Al_2O_3 : Na_2O = 0,55$, co odpowiada 1,8 mola Na_2O na 1 mol Al_2O_3. Celem ułatwienia filtrowania i ochrony tkaniny na filtrach przed gryzącym działaniem zbyt stężonych alkalii zawartość autoklawu po ługowaniu wypuszcza się do zbiorników i rozcieńcza wodą.

Wytrącanie (hydroliza) odbywa się przez zakażenie w kadziach zaopatrzonych w mieszadła; przy powolnym mieszaniu dodaje się „zaczynu" tj. wcześniej wytrąconego ziarnistego wodorotlenku. Rozpad zakończony jest zazwyczaj po 36 godz. Cała ta manipulacja wywołująca hydrolizę nazywa się kręceniem i prowadzona jest dotąd, póki stosunek $Al_2O_3 : Na_2O$ w roztworze nie spadnie dzięki rozkładowi glinianu z 1 : 1,8 do 1 : 6. Na rodzaj wytrącającego się wodorotlenku duży wpływ wywiera temperatura i szybkość mieszania.

Wydzielony w czasie „kręcenia" $Al(OH)_3$ po przesączeniu na filtrach próżniowych i przemyciu wodą suszy się i wypala w piecach obrotowych w t. 1100—1200°, gdzie ulega odwodnieniu i traci własności hygroskopijne.

Proces Bayera napozór b. prosty posiada szczegóły jak np. kręcenie b. trudne do praktycznego przeprowadzania. Również skomplikowane jest sączenie silnie alkalicznych, gorących roztworów.

Metody alkaliczne suche.

Najdawniej stosowaną w technice jest metoda Deville'a-Pechiné, choć główne jej zasady opracowane były już przez Le Chatelier'a i Morin'a w ich procesie „pirogenacyjnym". Według tej metody boksyt spieka się z sodą w temp. jasno-czerwonego żaru, przy czym otrzymuje się stały glinian, z którego po wyługowaniu wodą wytrąca się wodorotlenek glinu przy pomocy CO_2 (karbonizacja). Jednakże równocześnie z wydzielaniem $Al(OH)_3$ wytrąca się również SiO_2 z krzemianów i zanieczyszcza glinkę. Znaczne zmiany i ulepszenia do tej metody wprowadzili Löwig, Müller i Packkard[1]), którzy zaproponowali dodawanie wapna lub wapniaków celem odkrzemienia rudy. W ten sposób dzięki stopniowym zmianom powstał proces stosowany w Niem-

[1]) D.R.P. 182 442.

czech w fabryce Lauta-Werke (Löwig) i noszący nazwę tej fabryki. Lauta przerabia boksyty węgierskie, które po wysuszeniu i rozdrobnieniu miesza się z wapnem (wapniakiem) i poddaje prażeniu w piecu obrotowym w t. ca 1000°. Otrzymaną masę (klinkier) mielą i ługują gorącymi roztworami alkalii. Proces ługowania jest dość złożony i przebiega różnie w zależności głównie od temperatury. Roztwór glinianu celem odkrzemienia ogrzewany jest z mlekiem wapiennym w autoklawach pod ciśnieniem. Po oddzieleniu roztworu glinianiu od szlamu ok. 60% wodorotlenku wytrąca się przez wykręcanie i sączy. Część przesączu zużywa się do ługowania masy wychodzącej z pieca, a z reszty wytrąca wodorotlenek w karbonizatorach przy pomocy CO_2.

Metoda Peniakowa, która stosowana była przed wojną na większą skalę w Belgii, przebiega w dwóch fazach. W pierwszej fazie boksyt zmieszany z siarczanem sodowym i węglem zostaje poddany działaniu b. wysokiej temp. w piecu obrotowym, przy czym siarczan ulega redukcji do siarczynu, który w obecności pary wodnej rozkłada się na Na_2O i SO_2. Powstały tlenek sodowy z Al_2O_3 tworzy glinian. W drugiej części procesu następuje regeneracja SO_2 z gazów spalinowych przy pomocy soli kuchennej w obecności boksytu. Dalsza przeróbka glinianu na tlenek jest podobna do omówionej już przy met. Bayer'a.

Metodą łączącą w sobie cechy procesów alkalicznych i termoelektrycznych jest metoda Pedersena. Zasadniczą jej cechą jest stosowanie redukcyjnego topienia boksytów z wapniakami, rudą żelazną i koksem w piecu elektrycznym w t. 1500— 1600°, Fe_2O_3 redukuje się do żelaza, CaO z Al_2O_3 tworzy gliniany, a z SiO_2 — krzemiany wapnia.

Glinian rozkłada się przez kręcenie lub przez karbonizację. Proces ten nadaje się specjalnie dla boksytów żelazistych i ubogich w krzemionkę oraz przy taniej energii elektrycznej. Do jego opłacalności przyczynia się otrzymywane ubocznie żelazo wysokowartościowe.

Kuzniecow i Zukowski opracowali i zastosowali w Rosji metodę dla przeróbki boksytów gorszych gat., zawierających 20 i więcej procent SiO_2. Przebiega ona w dwóch stadiach: 1) następuje oddzielenie Al_2O_3 w postaci glinianu baru od domieszek jak SiO_2 i Fe_2O_3, 2) mokra obróbka glinianu baru dla otrzymania Al_2O_3.

Metody elektrotermiczne.

Oprócz wymienionych metod otrzymywania Al_2O_3, w których główny nacisk położony był na reakcje chemiczne, istnieją procesy termiczne, gdzie otrzymuje się Al_2O_3 na skutek topienia rudy z węglem w piecu elektrycznym. Otrzymuje się stopiony Al_2O_3 i oddziela od zanieczyszczeń.

Przeważnie są to procesy termiczne, połączone z przemianami chemicznymi.

Jedną z dawniej (1900 r.) opracowanych metod jest metoda Hall'a[1]) która niedawno doczekała się technicznego zrealizowania w Kanadzie. Według tej metody mieszaninę boksytów żelazistych i krzemionkowych (powyżej 7% SiO_2) spieka się z węglem na klinkier, który topi się w piecu elektrycznym (ca 2500°) zaopatrzonym w ciągłą elektrodę Soderberga. Następuje redukcja tlenków żelaza i krzemu do metali i związanie wydzielonych pierwiastków na żelazokrzem, który po oddzieleniu od stopionego tlenku glinu (szlaki) zbiera się na dnie pieca.

Proces ten jest b. prosty, lecz otrzymany produkt (Al_2O_3) jest cokolwiek gorzej rozpuszczalny w stopie elektrolitycznym od glinki np. bayerowskiej.

Metoda Haglunda[2]) była opracowana w Szwecji, zrealizowana w Niemczech i Włoszech. Zasada procesu podobnie jak u Hall'a tj. oddzielenie zanieczyszczeń odbywa się przez redukcję w piecu elektrycznym. Różnica polega na tym, że Haglund dla obniżenia temp. topnienia dodaje związków siarki (pirytu).

Serpeck[3]) opracował metodę otrzymywania azotku glinu, który pod wpływem wody przechodzi w wodorotlenek.

Proces w pierwszym stadium odbywa się w oporowym piecu elektrycznym, obrotowym w t. 1600—1800°. Przez piec w przeciwprądzie do mieszaniny boksytu z koksem przepuszcza się stale azot. Proces przebiega bardzo dobrze, największą jednak trudność przedstawia dobór materiałów na piec, dotychczas bowiem nie znaleziono dość odpornych substancyj, dzięki czemu metoda nie znalazła praktycznego zastosowania.

Metody kwaśne.

Wszystkie wyżej wymienione metody stosowane do rozkładu boksytów ubogich w krzemionkę nie będą odpowiednie do otrzymywania Al_2O_3 z glinokrzemianów, ponieważ alkaliczne rozpuszczalniki przeprowadzają krzemionkę w postaci szkła wodnego do roztworu wraz z glinianem sodowym, z którego nie można już otrzymać czystego wodorotlenku.

Dlatego też celem wydzielenia Al_2O_3 z glinokrzemianów lub glin muszą być stosowane metody kwaśne. Metody te polegają na traktowaniu rud roztworami kwasów (H_2SO_4. HNO_3. HCl), co

[1]) D. R. P. 105 553.
[2]) P. szwajc. 104 333 z 1922 r. (Chem. Ztg. 1924 r.).
[3]) D. R. P. 246 419 z 1909 r. (Chem. Ztg. 36. 1912 r.).

prowadzi do otrzymania soli glinowych, z których następnie wytrąca się wodorotlenek glinu, a ten przez prażenie zamienia w tlenek.

Najstarszy sposób rozkładu glinokrzemianów polegał na działaniu nań kwasem siarkowym na gorąco. Powstaje siarczan glinu, z którego przez działanie amoniakiem można otrzymać wodorotlenek.

Oprócz kwasu siarkowego do rozkładu glinokrzemianów stosowany jest siarczan amonowy, który po raz pierwszy został wprowadzony przez Rinmana[1]). Pewne modyfikacje do tej metody wprowadził Buchner ogrzewając mieszaninę gliny i kwaśnego siarczanu amonu (NH_4HSO_4) w t. 200⁰.

Glinka i tlenek żelaza zawarte w glinie przechodzą w siarczany podczas gdy SiO_2 nie ulega zmianie. Otrzymaną w ten sposób masę ługuje się gorącym roztworem siarczanu amonowego przy czym rozpuszczają się siarczany glinu i żelaza. Drogą filtracji oddziela się roztwór od nierozpuszczalnej pozostałości, a z roztworu krystalizuje ałun glinowy, który po odsączeniu i przemyciu roztw. siarczanu amonowego zadaje się na gorąco 25%-ym amoniakiem. W tych warunkach wydziela się wodorotlenek łatwo sączący się.

Ze względu na to, że w Polsce nie posiadamy boksytów tylko gliny, występujące w dużych ilościach o zawartości ok. 30% Al_2O_3 opracowano w Chemicznym Instytucie Badawczym metodę rokładu glin krajowych[2]). Metoda ta w zasadzie podobna jest do pomysłu Rinmana, jednakowoż w szczegółach różni się znacznie. Polega ona na rozkładzie gliny za pomocą siarczanu amonowego w piecu obrotowym (zgłosz. do ochr. pat.) w temp. stosunkowo niskiej (ok. 360⁰), przez co unika się strat na skutek rozkładu amoniaku i siarczanu. Metoda ta posiada szereg zalet, gdyż pozwala na automatyczny ruch ciągły, zapewnia dostateczną trwałość aparatury, ogranicza straty amoniaku do minimum oraz zezwala na otrzymywanie ponad 95%-ej wydajności.

W krajach, gdzie funkcjonują wielkie zakłady elektryczne oparte o siłę wodną i produkujące duże ilości kwasu azotowego (Norwegia) istnieją usiłowania zmierzające do wyzyskania tego kwasu wzgl. dwutlenku azotu do rozkładu glinokrzemianów.

Jedną z lepszych jest metoda Nuwalon, która daje się zastosować do „dobrych" i „złych" boksytów oraz glin. Glinę lub boksyt po kalcynacji i zmieleniu traktuje się kw. azotowym. Po oddzieleniu od pozostałości roztwór odparowuje się i otrzymuje się czysty tlenek. HNO_3 ulatnia się i idzie do rozp. świeżego surowca.

[1]) D. R. P. 198 707.

[2]) Przem. Chem. 12, 1928 r.

Jeżeli glinokrzemiany zawierają duże ilości potasu, jak np. leucyty, to do rozkładu ich lepiej nadaje się kwas solny.

Metoda Blanc'a zastosowana we Włoszech polega na obróbce leucytów kw. solnym, przy czym K_2O i Al_2O_3 przechodzą do roztworu. Przy chłodzeniu, jako trudniej rozpuszczalny wypada KCl, który oddziela się przez odwirowanie, a roztwór wysyca gazowym HCl w 70⁰. Otrzymany chlorek glinu poddaje się hydrolizie w obecności przegrzanej pary wodnej w temp. 350⁰ i otrzymany wodorotlenek praży do tlenku. Największą trudność przy metodach stosujących do rozkładu surowców kwas solny stanowi oddzielenie żelaza i glinu.

W technice poza metodą Blanc'a nie stosuje się metod kwaśnych, głównie dlatego, że istnieją jeszcze zapasy rud dobrych (z małą zawartością SiO_2) oraz ze względu na to, że są mniej dogodne od alkalicznych.

W ostatnich czasach wiele wysiłków poświęcono sprawie otrzymywania chlorku glinu z glin w sposób możliwie prosty i rentowny. Istnieją bowiem usiłowania otrzymywania aluminium bezpośrednio z chlorku na drodze elektrolitycznej. Zagadnienie to jest dla nas b. aktualne, zarówno pod kątem widzenia samowystarczalności kraju jak również możliwości stworzenia nowej gałęzi produkcji, opartej na niewyzyskanych dotychczas w odpowiednim stopniu własnych surowcach. Prace w kierunku otrzymywania chlorku glinu z glin oraz aluminium z chlorku są prowadzone w Ch. I. B. i częściowo opublikowane[1]). Pomyślne rozwiązanie tego zagadnienia dałoby proces, którego znaczną przewagę stanowiłaby niska temperatura prowadzenia elektrolizy, mniejsze zużycie energii elektrycznej i elektrod oraz tańszy surowiec.

Pomimo tego, iż pomysł otrzymywania chlorku glinu z surowców jest stary (19 stulecie), jednakże dopiero w okresie wojennym rozpoczęto energiczne prace nad technicznym rozwiązaniem tego zagadnienia, głównie w Ameryce, a po wojnie w Niemczech, Rosji i u nas.

Gulf Refining Co w Texas otrzymuje bezwodny chlorek z boksytów. Do boksytu dodaje się węgiel oraz asfalt, brykietuje i po wypaleniu brykietów chloruje w t. 870⁰. Metoda chroniona jest licznymi patentami.

Prace rosyjskie oraz prowadzone przez Ch. I. B. mają na celu otrzymywanie chlorku glinu z glin.

Glinę zmieloną najpierw praży się, a następnie miesza z węglem i smołą. Z mieszaniny sporządza się brykiety i wypraża bez dostępu powietrza, przy czym smoła oddestylowuje, a skut-

[1]) Przem. Chem. 20, 1936 r.

kiem tego brykiety zyskują na porowatości. Brykiety chloruje się w t. ok. 900° w ten sposób, że odrazu do chloru doprowadza się odpowiednią ilość powietrza. Powstającą mieszaninę chlorków glinu, żelaza i częściowo krzemu wprowadza się do kondensatorów. Dla zupełnego oczyszczenia chlorku glinu zalecane są przez niektórych autorów różne sposoby, jak: 1. frakcjonowana kondensacja, 2. dodatek nieco metal. Al przed powtórną sublimacją, 3. traktowanie gliny chlorowodorem przed chlorowaniem i inne.

W Ch. I. B. został opracowany sposób, który pozwala uzyskać $AlCl_3$ wolny od żelaza i krzemu. Osiąga się to przez wstępną elektrolizę stopionej mieszaniny chlorków Al, Fe i Si z chlorkami metali alkalicznych w wysokiej temperaturze przy dużej gęstości katodowej. Otrzymuje się stop wolny od Fe i Si.

Opisane metody otrzymywania chlorku glinu z glin mogłyby być stosowane do uzyskiwania z niego tlenku, jednakże jak dotychczas nie została rozstrzygnięta kwestia opłacalności. Znacznie ważniejszym byłoby opracowanie opłacalnej metody, zezwalającej na elektrolityczny rozkład chlorku glinu z wydzieleniem litego metalu. Zagadnienie to jest od podstaw opracowywane w Chemicznym Instytucie Badawczym.

Inż. STANISŁAW KRAJEWSKI

Współczesne metody produkcji aluminium

Część II. Otrzymywanie metalu.

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Proces, stosowany w przemyśle od czasów Héroult'a i Hall'a do otrzymywania aluminium, polega na elektrolitycznym rozkładzie jego tlenku.

Ze względu na wysoki p. topnienia tlenku glinu (2 020°), poddaje się elektrolizie jego roztwór kryolitowy w elektrolizerach (wannach elektrolitycznych) o węglowym wyłożeniu, zaopatrzonych w węglowe elektrody.

Wyłożenie w czasie przepływu prądu stałego stanowi biegun ujemny — katodę, elektrody biegun dodatni — anodę. Przepływ prądu dostarcza ciepła potrzebnego do utrzymania właściwej temperatury procesu i powoduje rozkład elektrolityczny tlenku glinu. Wydzielający się anodowo tlen spala elektrody.

Temperatura krzepnięcia kryolitu (ca 1 000° C) obniża się przez rozpuszczenie w nim glinu. Układ $AlF_3 . 3NaF$ — Al_2O_3 posiada ograniczoną wzajemną rozpuszczalnośś, np. w temp. ca 935° rozpuszcza kryolit 17—18% Al_2O_3, w 1 000° ok. 20—25%.

Takie cyfry dają badania laboratoryjne. Na ruchu fabrycznym obserwuje się stężenie nie dochodzące do 10% Al_2O_3, jednak ilości dodawanego tlenku są z reguły jeszcze niższe, a to dla uniknięcia osiadania nierozpuszczonego tlenku na dnie wanny.

W czasie elektrolizy ilość tlenku w elektrolicie zmniejsza się, a gdy dochodzi do 0,5—1,5%, napięcie na wannie skokowo podnosi się do 25—40 V, a niekiedy wyżej, kąpiel silnie dymi, między elektrolitem i anodami prąd przebiega drogą wyładowań iskrowych, czasami słychać dudnienie — zachodzi zjawisko efektu anodowego. Lampka alarmująca przez zapalenie daje znać obsłudze o efekcie anodowym, który kończy się bardzo szybko po dodaniu nowej porcji tlenku. Normalnie pracująca wanna daje ca 8 efektów na dobę. Robiono wiele prób nad znalezieniem sposobu pracy bez efektu anodowego, który powoduje wzrost zużycia elektrod, większość strat elektrolitu, straty prądowe, a w pierwszym rzędzie podwyższa średnie napięcie wanny. Próby ciągłego dodawania Al_2O_3 nie zostały dotychczas uwieńczone wynikiem pomyślnym, głównie dlatego, że efekt anodowy jest jednocześnie prawie jedynym wskaźnikiem prawidłowego biegu wanny i zawartości tlenku w kąpieli.

Najwłaściwsze zdaje się być ograniczenie ilości efektów do 1—2 na dobę.

Ciężar właściwy elektrolitu w temp. pracy elektrolizera jest mniejszy od ciężaru płynnego aluminium, dzięki czemu metal wydzielony zbiera się na dnie wanny.

Optymalna temperatura pracy wynosi 950° do 970°; utrzymanie właściwej temperatury ma zasadnicze znaczenie dla dobrego biegu procesu. Poniżej i powyżej tej temperatury występują pewne zjawiska i reakcje uboczne, zmniejszające wydajność prądową, która normalnie wynosi 75—80%.

Z globalnego spadku napięcia na wannie, wahającego się dla różnych jej odmian w granicach 4,5—7,0 V, na rozkład Al_2O_3 idzie po uwzględnieniu napięcia depolaryzacji anodowej, zaledwie 1,68 V. Różnica tych 2 wartości zużywa się na pokonanie oporów omowych wanny, a proporcjonalna do niej ilość energii elektrycznej zamieniona zostaje na ciepło Joule'a, wydzielane zarówno

w elektrolicie, jak w wyłożeniu, elektrodach, przewodach i kontaktach.

Ilość wydzielonego w wannie ciepła musi pozostawać w takim stosunku do jej strat cieplnych, aby bilans przychodu i rozchodu ciepła dał w wyniku optymalną dla procesu elektrolizy temperaturę w kotlinie elektrolizera.

W pewnym zakresie można wpływać na ilość ciepła wydzielanego w elektrolicie (regulacja odległości międzybiegunowej, skracanie lub przedłużanie efektów itp.) oraz na wielkość strat cieplnych przez wierzch wanny; mimo to jednak utrzymanie elektrolitu na właściwym poziomie temperatury w warunkach energetyczno-prądowych optymalnych dla procesu jest funkcją konstrukcji elektrolizera.

Zakres możliwości konstruktora jest przy tym dość ograniczony przez fakt, że jedynym prawie tworzywem, mogącym wejść w zetknięcie z elektrolitem, jest węgiel sztuczny. Pożądany efekt uzyskuje się przez stosowanie do budowy odpowiednich gatunków węgli, o różnej odporności właściwej, przez dobór gęstości prądowych, przez stworzenie krótszej lub dłuższej drogi dla przepływu prądu, wreszcie przez odpowiednią izolację termiczną wanny.

Jednak dla konstrukcji wanien względy techniczne nie mają znaczenia decydującego; dużą rolę grają tu czynniki ekonomiczne, różnicują bowiem w zależności od warunków rynkowych koszty surowców, materiałów, a przede wszystkim kapitału.

To też przesłanki ekonomiczne wycisnęły silne piętno na rozwoju przemysłu aluminiowego i doprowadziły do wytworzenia 2 zasadniczych typów wanien:

1. Wanna z wyłożeniem formowanym z masy węglowej, o słabszej izolacji termicznej.

2. Wanna o wyłożeniu blokowym z silniejszą izolacją termiczną.

Wanny blokowe, trwalsze, pracujące na ogół bardziej ekonomicznie, wymagają znacznie większych wydatków inwestycyjnych od wanien z wyłożeniem formowanym, które za to są mniej trwałe i zużywają więcej energii na jednostkę wyprodukowanego metalu.

Postęp techniki na odcinku budowy elektrolizerów, w wysiłku skierowanym do zrzucenia więzów natury ekonomicznej drogą uczynienia im zadość, poszedł w kierunku zwiększenia mocy elektrolizerów.

Wydatki inwestycyjne liczone na jednostkę, np. tonę wyprodukowanego metalu, są niższe dla elektrolizera dużego, gdyż budowa jego zużywa stosunkowo mniej miejsca w budynku fabrycznym, a jednocześnie spełnia on wymagania czysto techniczne, ze względu bowiem na korzystniejszy stosunek powierzchni, będącej źródłem strat cieplnych, do mocy, posiada wyższy spółczynnik sprawności energetycznej.

Wzrost mocy elektrolizerów zmniejszył ciężar właściwy zagadnienia izolacji wanny. O ile elektrolizery małe, o mocy kilkunastu, lub nawet kilkudziesięciu kW nie mogły pracować bez zewnętrznego podgrzewania, o tyle wanny większe, o mocy zawartej w granicach (przybliżonych) 30—200 kW pracują bez podgrzewania, przy czym typy zbliżone mocą do dolnej granicy wymagają dobrej izolacji termicznej lub większych strat energii na ogrzewanie, typy zaś bliższe górnej granicy muszą posiadać izolację tym słabszą, im większe opory omowe napotyka na swojej drodze prąd.

Wanny o jeszcze większej mocy wymagają już chłodzenia sztucznego, w którym czynnikiem chłodzącym jest z reguły powietrze, bądź tłoczone w specjalne kanały w wyłożeniu węglowym, bądź zasysane z nad górnej powierzchni elektrolizera.

Że wogóle zachodzi potrzeba stosowania sztucznego chłodzenia, tłumaczy się niemożnością dowolnego zbliżania elektrod do metalu katodowego oraz brakiem tworzywa, które przy mniejszej oporności posiadałoby conajmniej równą odporność na działanie elektrolitu i metalu, co stosowane dotychczas wyroby węglowe.

Przemysł, idąc w nowobudowanych zakładach po linii postępu technicznego, utrzymuje często przy życiu fabryki o przestarzałych urządzeniach, których zdolność konkurencyjna oparta jest w pierwszym rzędzie na zamortyzowaniu kapitałów inwestycyjnych. Tym tłumaczyć należy równoległą pracę fabryk, posiadających stare elektrolizery z wyłożeniem węglowym, pracujące na natężeniu kilkunastu tysięcy amperów, oraz fabryk nowych, których wanny biorą po 50 000 i więcej amperów.

Zaznaczyć należy, że obecny szybki wzrost mocy wanien zawdzięczać należy zastosowaniu ciągłych elektrod Soderberg'a, które rozwiązały zagadnienie obsługi bardzo trudne dla elektrod blokowych przy wannach o mocy powyżej 30—35 000 A.

Konstrukcje wanien, szczególnie nowych typów, strzeżone są dość pilnie przez przemysł. Przykładowo podaję konstrukcję kilku wanien, o najbardziej charakterystycznych szczegółach budowy:

1. Wanna typu niemieckiego (rys. 1) o wyłożeniu węglowym, formowanym, słabej izolacji termicznej, wyniesiona ponad poziom podłogi hali. Kanał pod wanną, usprawnia demontaż i instalację nowej wanny. Wanny tego typu pracują między innymi: w Lautawerk (Lausitz), w Mori (Płn. Italia) i wielu innych fabrykach.

Charakterystyczne dane:

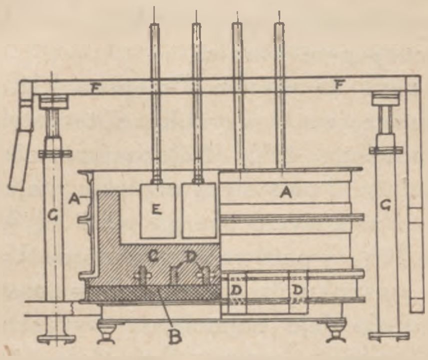
Amperaż ca 12 000 A.

Napięcie robocze: ca 6,5 V, wydajność prądu 75—80%.

Zużycie energii ca 23 i więcej kWh/kg Al.

Elektrody: Np. sztuk 10 o wym. 25 x 32 cm.

Czas pracy wyłożenia 1 (max. 2) lata.



Rys. 1. Wanna typu niemieckiego.
A — płaszcz żelazny, *B* — izolacja termiczna, *C* — wyłożenie węglowe, formowane, *D* — katodowe doprowadzenie prądu, *E* — anody, *F* — szyny zbiorcze anodowe, *G* — urządzenie podtrzymujące szyny anodowe.

2. Wanna typu francuskiego (rys. 2) o wyłożeniu z bloków węglowych, dla dobrej izolacji termicznej wgłębiona prawie całkowicie w ziemię.

Charakterystyczne dane:

Natężenie prądu: 23 000 A.

Gęstość prądu katodowa: 0,45 A/cm².

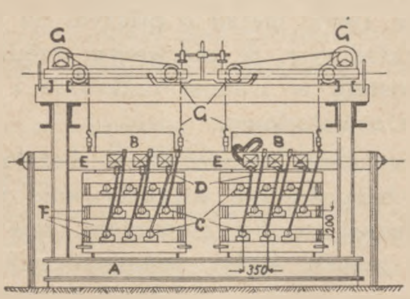
„ „ anodowa: 1,03 A/cm².

Zużycie energii: 18—19 kWh/1 kg Al.

Anod 14 o wym. 40 x 40 cm.

Czas pracy — średni 2,5—3 lata.

Pracują np. w Sabart we Francji, na fabryce Wołchowskiej i Dnieprowskiej w Z. S. S. R.



Rys. 2. Wanna typu francuskiego (przekrój poprzeczny)
A — płaszcz żelazny, *B* — izolacja termiczna, *C* — bloki węglowe, *D* — szczeliny zaformowane masą węglową, *E* — pręty stalowe doprowadzające prąd do wyłożenia, *F* — żeliwo, *G* — anody, *H* — urządzenie podtrzymujące anody, *I* — kanały dla oszynowania wanny.

3. Wanna z elektrodami ciągłymi (rys. 3). Elektrody w koszulkach z blachy aluminiowej.

Z szyn zbiorczych prąd płynie giętkimi przewodami do stalowych prętów, wbitych skośnie do dołu w masę elektrody przed jej samowypaleniem, a następnie do elektrody. Pręty stalowe służą jednocześnie do podwieszania elektrody, wyjmuje się je, nim zetkną się z elektrolitem.

Wanny takie dają oszczędność robocizny, elektrod, soli fluorowych.

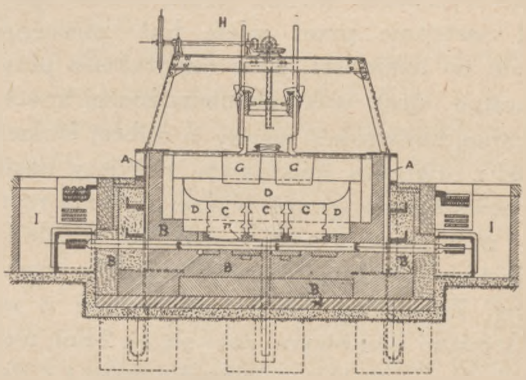
Dane charakterystyczne:

Przy natężeniu prądu 22 000 A

Zużycie energii ca 18 kWh/1 kg Al

Przy natężeniu prądu 45 000 A

Zużycie energii ca 17 kWh/1 kg Al



Rys. 3. Wanna z 2-ma prostokątnymi elektrodami ciągłymi.
A — płaszcz wanny, *B* — anody w koszulkach z blachy aluminiowej, *C* — pręty stalowe, *D* — przewody (aluminiowe), łączące pręty stalowe z szynami zbiorczymi, *E* — szyny zbiorcze, *F* — płaskowniki podtrzymujące elektrody za pośrednictwem prętów stalowych, *G* — urządzenie do niezależnego podnoszenia i opuszczania obydwu elektrod.

Wanny z elektrodami ciągłymi pracują w Sabinânigo (Hiszpania — 12 000 A), w Riouperoux (Francja — 22—25 000 A), w Bitterfeld (Niemcy) jako próbne.

We Francji pracują takie wanny na ca 55 000 A.

Ostatnio w U. S. A., we Włoszech, Szwajcarii zbudowano wanny o dużej mocy z elektrodami ciągłymi, a budują się w Szwecji i Z. S. S. R.[1]).

Zastosowanie elektrod ciągłych pozwala na wprowadzenie zakrytej konstrukcji wanien, co jest wskazane zarówno ze względu na możliwość chwytania i regeneracji ulatniających się gazów fluorowych, jak również ze względów higieny pracy.

Pojedyńcze wanny łączy się szeregowo w serie szynami, coraz częściej aluminiowymi. Oszynowanie wanien stosuje się zarówno jedno, jak dwustronnie, to ostatnie głównie dla wanien typu francuskiego.

Zazwyczaj każda seria wanien elektrolitycznych ulokowana jest w oddzielnej hali elektroli-

[1]) Prof. dr Sem. Journ. Four Electrique. 1934 Nr 6 recenzja: Legkije Mietałły 1935 Nr 3.

zerów, położonej jak najbliżej koło stacji przetwornic. Budowane dawniej szerokie hale, np. na 24 wanien (Erftwerk, Niemcy), ustępują miejsca halom wąskim, na 4 najwyżej rzędy wanien, za to odpowiednio długim. Np. huta w Arvida posiada hale na 2 rzędy wanien, o długości 180 m i szerokości 15,0 m. Ten system budowy pozwala uniknąć sztucznej wentylacji hal, stwarzając zupełnie dobre warunki pracy przy przewietrzaniu naturalnym. Konieczność budowy wąskich hal odpada, rzecz prosta, przy instalowaniu wanien zakrytych z elektrodami ciągłymi.

Używany w początkach hutnictwa aluminium system wylewania metalu przez otwór spustowy został następnie przez wiele hut zarzucony ze względu na trudności, jakie napotykano przy jego stosowaniu oraz wskutek niemożności stworzenia racjonalnej konstrukcji wanny o dobrej izolacji termicznej z otworem spustowym. Przyjęty następnie dość powszechnie sposób wyczerpywania ręcznego metalu przy pomocy tygla z otworem w dnie i czerpaka jest niedogodny, gdyż wymaga dużo czasu i robocizny. Zazwyczaj odbieranie metalu z wanien z elektrodami blokowymi robi się co 2 dni, niektóre fabryki stosują system odbierania nawe t 4-dniowy przy tym systemie z wanny na ca 32—35 000 A wyczerpać trzeba ca 800 — 900 kg metalu.

Dla wanien o większej mocy, szczególnie uzbrojonych w ciągłe elektrody, koniecznie stosować trzeba zmechanizowany sposób odbierania metalu; obok nawrotu do otworu spustowego obserwuje się stosowanie różnych urządzeń mechanicznych, jak np. wysysania próżniowego.

Ścisły związek terenowy centrali elektrycznych z hutami, przestrzegany dawniej przy budowie fabryk, obecnie został rozluźniony. Najczęściej huty, położone dość daleko od centrali, transformują pobierany prąd b. wysokiego napięcia (do 150 000 V) na prąd o napięciu kilkuset do kilku tysięcy V, a następnie przetwarzają go na stały przy pomocy przetwornic dwutwornikowych. Ostatnio zaczynają wchodzić w użycie prostowniki rtęciowe, których konstrukcję tak udoskonalono, że przewyższają już pod wieloma względami przetwornice wirujące. W 1936 r. zakłady Siemens-Schuckert zbudowały instalację prostowniczą dla huty aluminium o sumarycznym natężeniu 80 tys. A, przy napięciu 550 V, regulowanym od 10 do 100% [1]). Również projektowana na 1937 r. rozbudowa stacji przetwornic Wołchowskiej Fabryki Aluminium zostanie urzeczywistniona przez instalację prostowników rtęciowych o napięciu 400—800 V [2]).

[1]) V. D. I. Nr 9 1936 r. Recenzja: Legkije Mietałły 1936 r. Nr 6.

[2]) Legkije Mietałly Nr 2 1937.

Względy możliwie najwyższej stałości warunków pracy maszyn czynią celowym zestawianie dużych serii wanien. Wzmiankowana już huta aluminium w Arvida posiada serie 100 wanien, o napięciu ca 600 V. Jednak nawet dla tak dużych serii wpływ efektu anodowego jest znaczny i prowadzenie serii na stałym natężeniu prądu, najkorzystniejsze ze względu na ilość produkowanego metalu, mymagałoby znacznej rezerwy w zainstalowanej mocy przetwornic.

Dla serii 75 wanien Dnieprowskiej Fabryki Aluminium rezerwa ta wg obliczeń teoretycznych [1]) wynosić powinna 43%. Najekonomiczniejsze jest prowadzenie serii na stałym napięciu, daje bowiem oszczędność w zużyciu energii na 1 kg/Al w wysokości ca 10% w porównaniu z metodą $I = const.$, a ca 7% w stosunku do systemu $P = const.$. jednocześnie jednak daje najmniejsze wyzyskanie zainstalowanej mocy maszyn. Pośrednie stanowisko zajmuje sposób prowadzenia serii wanien przy stałej mocy.

Na ogół stosują dziś metodę kombinowaną, opartą w zasadzie na stałości natężenia prądu z ograniczeniem zarówno maksymalnego napięcia jak i mocy [2]).

Najpoważniejszy udział w kosztach produkcji aluminium mają koszty surowców i energii elektrycznej. Przeciętnie dla fabryk Europy Środkowej wynoszą one [3]):

tlenek glinu (2 000 kg/tonę Al)	25—40%
kryolit (80 kg/tonę Al)	3— 5%
elektrody (600 kg/tonę Al)	12—20%
surowce łącznie	40—65%
energia elektryczna 23 000 kWh/tonę Al	17—35%

Wysoki koszt tlenku glinu jest związany ze złą selektywnością procesu elektrolizy. Wszystkie mianowicie tlenki metali o niższym od Al_2O_3 napięciu rozkładczym, w pierwszym rzędzie Fe_2O_3 i SiO_2, zostają w wannie rozłożone i zanieczyszczają metal katodowy.

Konieczność otrzymywania metalu czystego (pomijam bezpośrednie otrzymywanie w wannie elektrolitycznej stopów aluminium, zawierających określone zresztą ilości pewnych tylko metali) zmusza do korzystania wyłącznie z rud bogatych, zawierających mniej zanieczyszczeń (szczególnie SiO_2) i stosowania kosztownych metod ich przerobu. Mimo poważnych osiągnięć w kierunku potanienia produkcji tlenku glinu i zmniejszenia zużycia energii, dotychchcas oba te czynniki, warun-

[1]) Bernsztejn i Chwiliwicki. Legkije Mietaly Nr 4, 1935 r.

[2]) Gonczerenko, Maksimienko. Legkije Mietałły — Nr 8—9 1936 r.

[3]) v. Zeerleder, Engelhardt t. III str. 387.

kujące wysoką cenę aluminium, hamują jego rozpowszechnienie do granic, jakie powinno osiągnąć ze względu na swe właściwości.

To też równolegle z rozwojem metody Héroult'a — Halla'a, od dziesiątków lat trwają poszukiwania innej metody, która by pozwoliła taniej produkować aluminium.

Najpoważniejsze wysiłki skierowano na otrzymanie aluminium drogą elektrolizy siarczku i chlorku glinu oraz przez redukcję elektrotermiczną.

Energetyczna strona elektrolizy siarczku glinu przedstawia się zachęcająco dzięki niskiej wartości jego napięcia rozkładczego. Wynosi ono [1]), mianowicie 0,9 V, wobec 2,3 V dla chlorku, 2,75 dla tlenku (z uwzględnieniem napięcia depolaryzacji anodowej 1—68 V) oraz 4,0 V lub nawet 4,79 V dla fluorku.

Elektrolizie poddawano roztwory siarczku glinu w chlorkach, w siarczkach alkalicznych i alkaliczno-ziemnych oraz w kryolicie stwierdzając, że przy zastosowaniu pewnych elektrolitów można uzyskać wydajności prądowe wyższe niż przy elektrolizie Al_2O_3 i ca 20% oszczędności energii elektrycznej.

Znaczne trudności nastręcza otrzymywanie siarczku glinu.

Elektrolizę chlorku glinu prowadzi się w stopie z chlorkami sodu i potasu, w temperaturze poniżej p. topnienia czystego aluminium. Duże przeszkody napotkano przy wydzielaniu zwartych masywów aluminium; pokonano je przez ciągłe sprasowywanie katody wydzielanego metalu [2]).

Ch. I. B. opracował własną metodę wydzielania aluminium w grubych warstwach na obrotowej katodzie [3]).

Najwięcej bodaj zainteresowań wzbudził proces elektrotermiczny, którego głównymi zaletami są:

1. Stosowanie do redukcji boksytów, glin, wzgl. granitów przy produkcji niskoprocentowych stopów Fe-Si-Al oraz możliwość częściowego zastąpienia Al_2O_3 przez czyste kaoliny przy otrzymywaniu stopów Al-Si o dużej zawartości aluminium.

2. Prowadzenie procesu w piecach elektrycznych jedno lub wielofazowych o dużej mocy.

Obecnie znane są elektrotermiczne stopy potrójne Fe-Si-Al „Alsimin", o ca 20% Al, używane w odlewnictwie staliwa, stopy Cu-Al-Si oraz Al-Si [1]).

Specjalnie ciekawe są stopy Al-Si, z których można produkować siluminy bądź przez dodanie odpowiednich ilości elektrolitycznego aluminium, bądź przez frakcjonowaną krystalizację i dekantację. Stopy Cu-Al-Si znajdują zastosowanie do przerobu na rafinowane aluminium metodą Hoopes'a lub Gadeau.

Podkreślić trzeba, że procesy elektrotermiczne dają wyłącznie stopy aluminium i to dość ubogie. Powstający w wysokiej temperaturze pieca węglik glinu czyni otrzymany metal proszkowatym. Hamująco na powstawanie węglików działa obecność krzemu, dlatego stopy Al-Si o zawartości do 70% Al można otrzymywać zawsze z pewną ilością Al_4C_3, jednak w postaci płynnego metalu.

Ciekawy sposób przeprowadzenia procesu elektrotermicznego podają pewne nowsze patenty [2]), łączą go bowiem z destylacją metalu pod wysoką próżnią, co ma prowadzić jednocześnie, przy odpowiednio wysokiej temperaturze, do rozkładu Al_4C_3.

Że pomysły powyższe nie są całkowicie nierealne, aczkolwiek konstrukcyjne rozwiązanie napotyka na duże trudności, świadczą o tym prowadzone ostatnio badania laboratoryjne nad destylacją metali pod wysoką próżnią [3]).

Wszystkie wysiłki skierowane na opracowanie lepszej od Héroult'a — Hall'a metody produkcji aluminium nie zostały dotąd uwieńczone pomyślnym rezultatem. Proces elektrolizy tlenku glinu w roztworze kryolitu przetrwał do dziś w prawie nie zmienionej, pierwotnej formie — zmieniła się tylko jego zewnętrzna postać — wanna elektrolityczna.

[1]) Röntgen i Borchers, Metallwirtschaft Nr 30. 1933.
[2]) Patenty I. G. Farbenindustrie A. G. D. R. P. 581 310 i 582 568.
[3]) L. Wasilewski, A. Kaczorowski i A. Weber: „Elektroliza stopionego chlorku aluminium z wydzieleniem masywów aluminiowych dowolnej grubości", Przemysł Chemiczny Nr 8—9, 1936 r.

[1]) A. Paolini, Metallurgia Italiana 1931 str. 603—623. v. Zeerleder, Engelhardt t. III.
[2]) Szwajcarski P. 121 604. Aluminium Industrie A. G. Neuhausen A. P. 1 954 900, Teodor Varney.
[3]) W. Kroll, Metall Nr 42, 13. X. 34.

Inż. J. Z. ZALESKI

Elektrolityczna rafinacja aluminium i jej znaczenie gospodarcze

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Elektrolityczna rafinacja aluminium ma, jak wiadomo, na celu uzyskiwanie czystego aluminium z aluminium surowego, ze stopów, względnie materiału odpadkowego, jak złom, wióry itp. Elektrolityczną rafinację aluminium można prowadzić w obecności różnych elektrolitów, których skład decyduje głównie o wysokości stosowanej temperatury.

Dla pracy w temperaturze pokojowej elektrolit stanowią roztwory soli glinu (np. bromek)

w cieczach organicznych, a dla temperatur wyższych — stopione sole. Niższa temp. topnienia tych ostatnich stanowi ze względów ekonomicznych zalety danej metody.

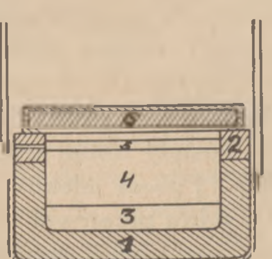
Ze względu na zużycie energii elektrycznej ważną rzeczą jest możliwie dobre przewodnictwo elektrolitu.

Prowadząc rafinację w temperaturach wyższych od temp. topn. aluminium (659,8°), tak rafinada (aluminium oczyszczone), jak i aluminium surowe będą się znajdowały w elektrolizerze w stanie ciekłym. Pracując natomiast w temperaturach niższych, rafinadę będzie się mieć w stanie stałym,a materiał poddawany rafinacji, w stałym lub ciekłym, w zależności od jego temp. topn. i wysokości temperatury pracy.

W przemyśle znalazły dotychczas zastosowanie metody, w których temperatura jest wyższa od temp. topn. aluminium. Natomiast czy utrzymała się w skali fabrycznej metoda A. I. A. G. dla pracy w temp. ok. 150°, brak jest bliższych danych.

Zejście w dół z temperaturą pracy przy stosowaniu stopionych soli jako elektrolitu stanowi przedmiot badań wielu laboratoriów. Rafinacja roztworów soli glinu w cieczach organicznych nie ma widoków przejścia do przemysłu.

Po pierwszych próbach dokonanych przez W. Hoopes'a w 1900 r. właściwe podwaliny elektrolitycznej rafinacji aluminium w podwyższonej temperaturze położył A. G. Betts, zgłaszając w 1905 r. amerykański patent [1]).



Rys. 1.
1 — Dno węglowe elektrolizera, 2 — ściany boczne elektrolizera, 3 — stop anodowy, 4 — elektrolit, 5 — aluminium rafinowane, 6 — pokrywa.

Według tej metody (rys. 1) aluminium surowe, zmieszane z metalami ciężkimi dla zwiększenia ciężaru właściwego (czyli tzw. stop anodowy), znajduje się na węglowym dnie elektrolizera w stanie ciekłym, stanowiąc jednocześnie anodę. Ponad nim znajduje się warstwa stopionych soli jako elektrolit, na którym z kolei utrzymuje się warstwa ciekłego aluminium rafinowanego, stanowiącego katodę. Ciężar właściwy elektrolitu w temp. pracy elektrolizera musi być mniejszy od ciężaru właściwego stopu anodowego, a większy od c. wł. aluminium rafinowanego.

Podczas przepływu prądu elektrycznego kation glinu zdąża ku górze do katody, przez co ilość aluminium rafinowanego powiększa się, anion zaś — w zależności od rodzaju elektrolitu — tlenu, fluoru lub chloru, po zetknięciu się z anodą łączy się z aluminium, dając odpowiedni tlenek, fluorek lub chlorek, który wraca do elektrolitu, gdzie znowu ulega dysocjacji elektrolitycznej. W ten sposób elektrolit nie zmienia składu, a następstwem przepływu prądu jest przenoszenie glinu ze stopu anodowego po przez elektrolit do warstwy górnej aluminium rafinowanego.

Mimo że w stopie anodowym znajdują się inne metale, czy to dodane rozmyślnie dla zwiększenia ciężaru właściwego, czy stanowiące zanieczyszczenia, na katodzie uzyskuje się czyste aluminium. Daje się to wytłumaczyć w następujący sposób: do elektrolitu zasadniczo nie powinny przechodzić metale bardziej szlachetne od aluminium, jak np. cynk, nikiel, żelazo, miedź. Niepożądane to zjawisko może mieć miejsce w pewnych wypadkach, np. przy nadmiernej gęstości prądowej, przy daleko posuniętym zubożeniu stopu anodowego w aluminium itp. Metale natomiast mniej szlachetne od aluminium, jak np. Mg, Ba, Na itd. mogą przechodzić do elektrolitu, o ile są w nim rozpuszczalne. Zostają one jednak prawie w całości zatrzymane przez elektrolit ze względu na wyższy potencjał rozkładczy ich soli oraz wtórną reakcję w razie wydzielenia się ich na katodzie, z odpowiednimi solami aluminium, stanowiącymi składnik elektrolitu. Na skutek tego będą one zatrzymywane przez elektrolit, a na katodzie będzie się wydzielać zamiast nich czyste aluminium. Mimo tej stosunkowo prostej zasady nie udało się Betts'owi wprowadzić swej metody do przemysłu, a to na skutek trudności wiążących się z elektrolitem i aparaturą.

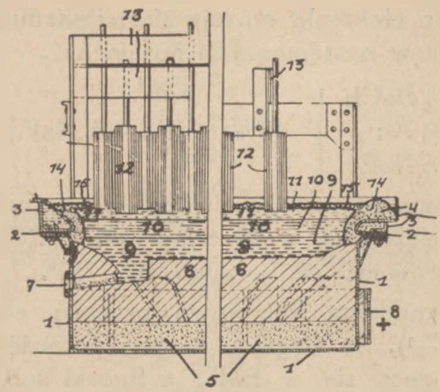
Pomysł Betts'a doznał realizacji w skali technicznej, dzięki pracy W. Hoopes'a, F. C. Frary i J. D. Edwards'a, którzy począwszy od 1922 roku zgłaszają cały szereg patentów [1]). Budowę elektrolizera stosowaną w tej metodzie przedstawia rys. 2.

Wykształcenie tego rodzaju konstrukcji elektrolizera oraz opracowanie odpowiedniego elektrolitu przyczyniło się głównie do realizacji tej metody w skali technicznej.

---

[1]) A. P. 795 886 (1905). F. P. 364 521 (1906 r.).

[1]) A. P. 1 534 031 (1925); 1 534 315 do 1 534 322 (1925); 1 535 458 (1925); 1 562 090 (1925).
F. P. 575 463 do 575 467 (1923).



Rys. 2.
1 — Dolna część elektrolizera zakończona płaszczem chłodzącym, 2 — izolacja, 3 — górna część elektrolizera, stanowiąca płaszcz chłodzący, 4 — przelew do alum. raf., 5 — izolacja termiczna, 6 — wyłożenie węglowe dna, 7 — otwór spustowy dla stopu anodowego, 8 — doprowadzenie prądu (biegun dodatni), 9 — stop anodowy, 10 — elektrolit, 11 — aluminium rafinowane, 12 — katody grafitowe, 13 — szyny doprowadzające prąd (biegun ujemny), 14 — boczna warstwa skrzepniętego elektrolitu, 15 — górna warstwa skrzepniętego elektrolitu.

Elektrolit stanowi mieszanina stopionych soli fluorowych z rozpuszczonym tlenkiem aluminium. Polecany skład elektrolitu:

AlF_3 . .	25—30% (względnie 30—38%)
NaF . .	25—30%
BaF_2 . .	30—38%
Al_2O_3 . .	0,5— 3%

Proces rafinacji odbywa się za pośrednictwem Al_2O_3, który ulega dysocjacji na jony $Al^{\cdots}$ i O″. Na skutek działania prądu elektrycznego kationy $Al^{\cdots}$ dążą do katody i wydzielają się w postaci metalicznej jako aluminium rafinowane, a aniony O″ dążą do stopu anodowego, gdzie następuje rozpuszczanie aluminium, które w postaci Al_2O_3 przechodzi z kolei do stopionego elektrolitu.

Skład elektrolitu dobrany jest w ten sposób, by poza odpowiednim przewodnictwem elektr. jego ciężar właściwy był większy od ciężaru właściwego aluminium rafinowanego, a lżejszy od cięż. wł. stopu anodowego w temp. pracy elektrolizera (a to, by nie nastąpiło połączenie dwu skrajnych warstw metalicznych). Odpowiedni ciężar właściwy uzyskuje się dzięki obecności fluorku baru, który jednakże zmniejszając jednocześnie rozpuszczalność tlenku glinu, podnosi temp. topn. elektrolitu. Fluorek glinu wpływa korzystnie na przebieg procesu rafinacji, jednakże zmniejsza ciężar właściwy i przewodnictwo elektrolitu. Fluorek sodu poza spadkiem ciężaru właściwego elektrolitu powoduje wydzielanie się na katodzie sodu wpływającego b. ujemnie na trwałość elektrod grafitowych, co szczególnie daje się zaobserwować przy nadmiernej gęstości prądowej.

Temp. top. elektrolitu o składzie wyżej podanym waha się ok. 900°.

Temperatura ta decyduje o temp. pracy elektrolizera, który w tej metodzie wynosi 900—1000°, gdyż musi być ona wyższa od temp. topn. elektrolitu (aluminium rafinowane i stop anodowy posiadają temp. topn. niższe). Od temp. pracy uzależniony jest też c. wł. elektrolitu, który z kolei zależy od c. wł. pływającego po nim aluminium rafinowanego. Ciężar aluminium stopionego o czystości 99,75% w temp. 900—1000° wynosi 2,316—2,289 [1]).

Stop anodowy w temp. pracy elektrolizera winien posiadać odpowiedni ciężar właściwy, a poza tym temp. jego krzepnięcia winna być niższa nawet po zubożeniu w aluminium na skutek procesu rafinacji. Dla uzyskania odpowiedniego ciężaru właściwego dodaje się miedzi w ilości ok. 30—35%, a dla obniżenia temp. topn. zubożałego stopu anodowego — ok. 5% krzemu.

Uruchamianie elektrolizera odbywa się w ten sposób, że po obniżeniu górnych elektrod prądem zmiennym lub stałym, ale o zmienionym kierunku, natapiamy część elektrolitu, dolewamy obliczoną ilość stopu anodowego i następnie topimy dalej elektrolit. Po wykształceniu skrzepniętej warstwy bocznej zczerpujemy nieco elektrolitu wprowadzając na to miejsce aluminium rafinowane. Nakoniec wykształcamy skrzepniętą warstwę górną.

Rafinację prowadzi się przy gęstości katodowej 0,6 do 0,9 A/cm². Napięcie na elektrolizerze wynosi zależnie od warunków pracy 6 do 8 V a wydajność prądowa $>$ 97%.

W miarę postępu procesu rafinacji, na skutek przechodzenia aluminium ze stopu anodowego do górnej warstwy aluminium raf. ta ostatnia rośnie, a dolna maleje, przy czym warstwa ciekłego elektrolitu przesuwa się ku dołowi.

Co pewien określony czas należy uzupełnić stop anodowy i odpuścić rafinadę. Uskutecznia się to przez wstawienie na miejsce jednej elektrody leja węglowego, przez który dolewa się obliczoną porcję stopu anodowego. Ona z kolei dźwigając do góry elektrolit i aluminium raf., powoduje spłynięcie przez przelew odpowiedniej ilości rafinady do podstawionego tygla, czy też gęsi. Gdy procentowa zawartość metali stanowiących zanieczyszczenie stopu anodowego wzrośnie do pewnej granicy, odpuszcza się przez spust stop anodowy w całości i napełnia elektrolizer stopem świeżym.

Czystość rafinady uzyskiwana w tej metodzie wynosi 99,987% Al (zanieczyszczenia główne

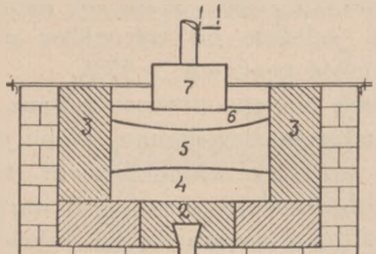
[1]) Edwards i Moorman, Chem. and. Met. Eng. 24, 61 (1921).

Cu, Fe i Si). Metoda ta nastręcza w ruchu pewne trudności, które jednakże bynajmniej nie stanowią wad zasadniczych, dyskwalifikujących ją dla przemysłu. Należy tu wymienić np. powstawanie narostów w razie większej %-ej zawartości Al_2O_3 w elektrolicie, do czego też przyczynia się węgiel z elektrod.

A. I. A. G.[1]) stosuje podobno od 1926 r. metodę dla pracy w 150°, posługując się elektrolitem o składzie: 1,3 do 1,5 mola chlorku glinu, 1 mol chlorku potasu i 1 mol chlorku sodu z 0,05 do 0,1 g chlorku ołowiu na litr. Rafinada zawiera 0,2% ołowiu. Metoda ta jednak prawdopodobnie nie utrzymała się tak ze względu na trudność wydzielenia aluminium poniżej jego temp. topn., jak i na obecność w rafinadzie ołowiu zwłaszcza, że ta sama firma w 1935 roku zgłasza patent na pracę w znacznie wyższej temp.

Modyfikacją metody Hoopes'a jest proces elektrolitycznej rafinacji aluminium, opracowany przez Chemiczny Instytut Badawczy w skali przemysłowej. W próbnym ruchu na elektrolizerze na 9 000 A wyprodukowano ok. 3 ton aluminium rafinowanego. Najbardziej czysta rafinada wg analizy laboratorium fabrycznego zawierała 99,993% Al.

Następną z kolei metodą, mającą za sobą pracę w skali fabrycznej, jest metoda „La Compagnie de Produits Chimiques et Électrometallurgiques d'Alais, Froges et Camargue" [2]). Od metody Hoopes'a różni się ona budową elektrolizera (rys. 3) i składem elektrolitu.



Rys. 3.
1 — Obmurowanie, 2 — wyłożenie węglowe dna, 3 — ściany boczne (MgO), 4 — stop anodowy, 5 — elektrolit, 6 — aluminium raf., 7 — Katoda grafitowa.

Zamiast płaszcza chłodzącego, mającego na celu utworzenie odpornej na korozję i elektrycznie izolującej skrzepniętej warstwy bocznej, zastosowano tutaj ściany z tlenku magnezu.

---

[1]) J. Weber, A. Zeerleder i W. D. Treadwell, N. P. 477500 i 484 196 (1929).

[1]) R. Gadeau: „Etude sur la fabrication, les propriétés et les emplois de l'aluminium raffiné". Chimie et Industrie, 1935, vol. 34, No 5.

Jako elektrolit stosuje się mieszaninę stopionych soli w następujących ilościach:

60% $BaCl_2$	
23% AlF_3	40% (AlF_3. 1,5 NaF.)
17% NaF	

Temp. topn. tego elektrolitu wynosi poniżej 750°, a ciężar wł. w tej temp. ok. 2,7. Proces rafinacji prowadzi się w temp. ok. 750°.

Czynnikiem aktywnym procesu elektrolizy jest $AlCl_3$[1]). Ze względu na jego lotność elektrolit wzbogaca się w BaF_2, a fluorki sodu i glinu przechodzą ze stosunku chiolitowego ku kryolitowemu, co pociąga za sobą zanieczyszczenia rafinady barem w ilościach do 3%. Dodatek fluorku glinu ma zapobiegać temu niepożądanemu zjawisku.

Stop anodowy zawiera średnio ok. 33% Cu; maksymalnie 50%, a minimalnie 25%, po czym stop należy uzupełnić świeżym.

Metodę tę stosuje fabryka w Saint Jean-de-Maurienne, posługując się elektrolizerami na 10 000 A, przy 7 V napięcia. Gęstość prądowa wynosi 0,4 A/cm², temp. pracy 750°, wydajność anodowa 100%, a katodowa 97%.

Czystość rafinady 99,99% Al (zanieczyszczenia Fe, Si, Cu), a najczystsza dająca się uzyskać podobno 99,9986%.

O ile czystość rafinady jest taka, jaką podano w literaturze, a szereg kwestyj, jak zmiana składu elektrolitu na skutek lotności $AlCl_3$, a stąd łatwość zanieczyszczenia rafinady barem, następnie wytrzymałość ścian z tlenku magnezu itd. nie nastręcza w praktyce trudności, to metoda ta, stosująca niższą temp. pracy aniżeli Hoopes'a, miałaby swoją wartość.

Modyfikacją metody francuskiej jest proces rafinacji aluminium opracowany przez Chazanowa[2]) w skali półtechnicznej na elektrolizerze na 5 000 A. Budowa elektrolizera podobna do francuskiego z tym, że oddzielona ścianką część elektrolizera służy jako przestrzeń dla uzupełniania stopu anodowego.

---

[1]) Napięcie rozkł. składników elektrolitu:

$BaCl_2$.	4,4 V
AlF_3 .	4,8 V
NaF . .	5,9 V

wg zdania autora tej metody rozkładowi ulega początkowo chlorek baru: $BaCl_2 = 2Cl' + Ba^{\circ\circ}$, bar wydzielony na katodzie reaguje z fluorkiem aluminium: $3Ba + 2AlF_3 = 2Al + 3BaF_2$; chlor na anodzie łączy się z Al na $AlCl_3$, który staje się obecnie czynnikiem aktywnym elektrolizy ze względu na wielkie napięcie rozkładcze wynoszące 2,33 V.

[2]) Legkije Mietałły 1935 str. 45.

Skład elektrolitu:

60% AlF_3
34% $BaCl_2$
3% Na_2F_2
2% NaCl
0—2% Al_2O_3

o temp. topn. ok. 670°.

Skład świeżego stopu anodowego:

86 — 90% Al
8 — 10% Cu
2 — 3% Fe
0,5 — 2% Si

Przy zawartości do: 20% Mg, 6% Pb, 11% Sn oraz nieco poniżej 7% Zn, 7% Fe i 7% Si nie obserwowano obecności tych składników w aluminium raf.

Optymalna temp. pracy, tak ze względu na wydajn. prądu, jak i lotność elektrolitu: 740—760°. Optymalna gęstość anodowa 0,5 A/cm², a katodowa — 1,5 A/cm² (w badaniach laboratoryjnych). Wydajność prądowa powyżej 90% (przy 5000 A). Czystość rafinady powyżej 99,9%, średnio 99,88% Al. Zużycie energii 27 kWh./1 kg, elektrolitu 0,1 a elektrod grafitowych 0,3 z uwzględnieniem uszkodzeń mechanicznych. Napięcie 7 V (przy 5 500 A).

Z innych autorów, których metody nie znalazły zastosowania w przemyśle, względnie znajdują się jeszcze w stadium badań laboratoryjnych, należy wymienić następujących: Tucker[1]), R. Müller[2]), P. L. Hulin[3]), W. P. Maschowetz[4]), A. W. Płotnikow i współpracownicy[5]), Bucherer i Röntgen[6]), Czochralski i Gawlikowski[7]), L. Wasilewski, A. Kaczorowski i A. Weber[8]).

W metodach tych spotyka się bądź nowe koncepcje odnośnie konstrukcji elektrolizera, bądź odnośnie składu elektrolitu. W szeregu ostatnich prac widać dążność do zastosowania jako elektrolitu chlorku glinu w mieszaninie z innymi solami, co nie tylko pozwoliłoby na rafinację w stosunkowo niskiej tem. (120—300°), ale stwarzałoby perspektywy dla nowej metody produkcji aluminium z $AlCl_3$.

Najbardziej charakterystyczne cechy aluminium rafinowanego w stosunku do zwyczajnego są: mniejsza twardość, większe przewodnictwo elektr. (65,2% w stosunku do 62,5% przewodnictwa miedzi) oraz znacznie większa odporność na korozję.

Wymienione charakterystyczne cechy stanowią o zastosowaniu rafinady. Ochronna powłoka z aluminium rafinowanego jest doskonałym środkiem przeciw korozji na skutek czynników atmosferycznych. Odporność na działanie wody morskiej stwarza możliwości dla jego stosowania w konstrukcjach okrętowych, a odporność na chemikalia w aparaturze chemicznej. Jaką rolę odegra rafinada w stopach, okażą prowadzone badania. Zastąpienie ołowiu w kablach elekt. lub telefonicznych dałoby przy tej samej cenie ok. 80% zysku na wadze przy większej wytrzymałości mechanicznej i chemicznej. Folia i blacha z aluminium rafinowanego przy niższej swej cenie z powodzeniem może zastąpić cynę w przemyśle spożywczym i kosmetyczno-farmaceutycznym. Aluminium rafinowane jako b. młody metal na rynku handlowym z biegiem czasu mieć będzie coraz szersze zastosowanie.

Poza wymienionymi wyżej własnościami fizyko-chemicznymi, aluminium rafinowane ma specjalne znaczenie dla krajów pozbawionych głównego dotychczasowego surowca, tj. boksytu. Jak wspomniano bowiem na wstępie, aluminium rafinowane może być produkowane z małowartościowych odpadków czy też ze złomu, a więc w wypadku utrudnionego dowozu może częściowo pokrywać ogólne zapotrzebowanie na aluminium. Z tego więc względu rafinacja aluminium ma dla naszego kraju szczególne znaczenie i winna być poważnie brana w rachubę niezależnie od huty aluminiowej, a raczej ją uzupełniać, odpadki bowiem huty aluminiowej w normalnym czasie mogą stanowić część materiału do przeróbki w rafinerii.

[1]) A, P. 1 384 499 (1921), [2]) N. P. 45 4719 (1926), [3]) F. P. 656 503 (1927), [4]) Żurnał Chim. Promysł. 1476 (1930), [5]) Legkije Mietałły Nr 7 — 8 (1932) i 2 — 3 (1933), [6]) Met. u. Ertz. Nr 4 (1934). [7]) Wiadomości Inst. Met. i Metaloznawstwa Nr 1 (1935), [8]) Przem. Chem. Nr 8 — 9 (1936).

Inż. J. Z. ZALESKI

Rola aluminium w dobie współczesnej

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

W roku zeszłym minęło lat 50, gdy produkcja aluminium, dzięki pracy Ch. M. Hall'a i P. Héroult'a uzyskała warunki przejścia do przemysłu. Patenty, które zgłosili niezależnie od siebie w 1886 r. mimo późniejszych modyfikacyj w istocie swej stanowią do dnia dzisiejszego podstawę światowej produkcji aluminium na drodze elektrolizy z tlenku glinu. Miano twórców i pionierów dzisiejszego potężnego przemysłu aluminiowego słusznie im się należy, gdyż nie ogra-

niczyli się oni jedynie do badań laboratoryjnych, ale opracowane podstawy procesu wprowadzali osobiście do hal fabrycznych.

Głównym surowcem dla produkcji aluminium do dnia dzisiejszego jest boksyt. Kwestia zużytkowania dla tego celu gliny, dostępnej w znacznie szerszej skali dla poszczególnych krajów, jest problemem usilnych badań wielu laboratoriów oraz kilku zakładów przemysłowych, a pomyślne rozwiązanie tej kwestii w sensie przemysłowym jest uzależnione od opracowania metody, która stosując 25—40%-ową glinę, byłaby w stanie konkurować z metodami opierającymi się na 55—75%-owym boksycie. Metoda taka musiałaby znaleźć oparcie w elektrolizie bardziej ekonomicznej od obecnej tlenkowej, by w ten sposób pokryć większe koszty przy uzyskiwaniu dla niej produktu wyjściowego z glinu, albo też mieć za podstawę inne rozwiązanie, a więc np. na drodze termicznej z ominięciem kosztownej elektrolizy.

Według powszechnie niemal dzisiaj stosowanych metod w przemyśle fabrykacja aluminium rozpada się na 2 etapy: pierwszy z nich to produkcja tlenku glinu, stanowiącego materiał wyjściowy dla etapu drugiego, tj. produkcji metalu na drodze elektrolizy. Jednostki te są od siebie niezależne.

Odnośnie głównego dotychczasowego surowca dla produkcji aluminium tj. boksytu, to wydobycie jego za 1935 r. ilustruje tab. 1.

Tabela 1.
Światowa produkcja boksytu w 1935 r.[1]).

Kraj	w tysiącach ton
Francja	512,8
Stany Zjednoczone Ameryki Półn.	237,7
Węgry	210,5
Jugosławia	190,0
Włochy	170,1
Guyana Holenderska	110,0
Guyana Angielska	75,0
Niemcy	40,8
Razem . .	1 546,9

Surowcami dla tlenkowni oprócz podstawowego boksytu są: soda i wapno względnie ług sodowy oraz węgiel względnie gaz ziemny.

Głównego surowca, tj. złóż boksytu, Polska jak wiadomo nie posiada. Ze złóż, które nas interesować mogą, należy wymienić:

a) boksyty francuskie, jedne z najlepszych w Europie z zawartością do 77% Al_2O_3 (średnio 60—70%); 0,1—13% Fe_2O_3; 2,5—0,3% SiO_2; 4—3% TiO_2 i ok. 15% H_2O,

b) boksyty rumuńskie, zawierające do 72% Al_2O_3, (średnio 50—60%) z większą od poprzednich zawartością żelaza względnie krzemu,

c) boksyty węgierskie, zawierające do 65% Al_2O_3 (średnio 55—65%); do 20% Fe_2O_3 i dość znaczne ilości SiO_2,

d) boksyty włoskie i jugosłowiańskie uboższe, bo zawierające do 58% Al_2O_3 (średnio 50—55%), do 26% Fe_2O_3 i do 4% SiO_2.

O cenie boksytu loco kopalnia stanowi %-owa zawartość Al_2O_3 i SiO_2. Im większa %-owa zawartość Al_2O_3, a mniejsza SiO_2, tym cena wyższa.

Sodę i wapno względnie ług sodowy produkujemy w kraju w dostatecznych ilościach.

Węgiel względnie gaz ziemny, jako źródło energii cieplnej mamy też w kraju w dostatecznej mierze.

Surowcami dla huty oprócz podstawowego tlenku glinu są: związki fluorowe, elektrody węglowe i energia elektryczna.

Związki fluorowe, jak kryolit, chiolit i fluorek wapnia, stanowiące składniki elektrolitu przy procesie elektrolizy, wymagają w praktyce uzupełniania, co w ruchu fabrycznym stanowi 5 do 10% na wagę wyprodukowanego metalu. Złóż kryolitu naturalnego w kraju nie posiadamy, podobnie zresztą jak i szereg innych państw o silnie rozwiniętym przemyśle aluminiowym. Produkcję kryolitu syntetycznego, chiolitu i fluorku wapnia (fluspatu) możnaby u nas uruchomić przy przeróbce fosforytów na superfosfat. Fosforyty zagraniczne posiadają 2—5% fluoru, a fosforyty krajowe, np. niezwiskie, ok. 2%. Przy produkcji superfosfatu fluor ten wyzyskuje się tylko częściowo i to nie we wszystkich fabrykach.

Elektrody węglowe potrzebne w ilości ok. 600 g na 1 kg wyprodukowanego metalu możemy mieć krajowego pochodzenia, gdyż materiały takie, jak koks naftowy, retortowy, pak i smołę, posiadamy w kraju w dostatecznej ilości i jakości.

Odnośnie energii elektrycznej, zużywanej w ilości ok. 21 kWh/1 kg wyprodukowanego metalu, to w związku z planem elektryfikacyjnym będziemy mieli ją w dostatecznej ilości.

Rola, jaką odgrywa w dzisiejszym przemyśle aluminium, w szczególności gdy mowa o obronności kraju, jest powszechnie znana. W odniesieniu do nas sprawa jest tym więcej ważna, że aluminium może zastępować szereg innych metali, dla których surowców w kraju nie posiadamy.

Na rozszerzenie skali stosowania w świecie aluminium wskazuje bardzo silny wzrost jego produkcji, a mianowicie ze 175 ton w 1890 roku dochodzi do 358 tysięcy ton w 1936 roku.

[1]) Met. u. Erz. 33, 1936, 607.

Tempo rozwoju światowego przemysłu aluminiowego w stosunku do kilku innych podstawowych metali uwidacznia tabela 2.

Tabela 2.
Wzrost światowej produkcji Al, Fe, Cu i Zn.

Rok	Aluminium		Żelazo		Miedź		Cynk	
	w 1000 t	%	w 1 000 t	%	w 1 000 t	%	w 1 000 t	%
1913	67,6[3])	100	77900,0[1])	100	1 022,0[1])	100	1 000,8[1])	100
1926	210,6[3])	311	78900,0[2])	101	1 478,0[2])	145	1 548,0[1])	155
1936	358,5[3])	530	212000,0[4])	272	1 646,0[5])	161	1 477,0[6])	147

Jeśli produkcję z 1933 r. przyjąć jako równą 100, to dla 1936 r. odnośne cyfry wyniosą dla aluminium 530, dla żelaza 272, dla miedzi 161 i dla cynku 147. Z zestawienia tego widzimy, że aluminium w ciągu stosunkowo krótkiego czasu staje się jednym z podstawowych materiałów konstrukcyjnych.

Jaką wagę przykłada się do produkcji aluminium w poszczególnych krajach uwidacznia tabela 3.

Tabela 3.
Produkcja aluminium w poszczególnych krajach w 1 000 t.

Kraj	1913	1926	1935[13])	1936[13])
U. S. A. . . .	22,5[7])	89,3[10])	54,1	102,0
Niemcy	0,8[8])	29,6[11])	70,7	95,2
Rosja	0,0	0,0	24,5	30,0
Francja	13,5[10])	20,5[9])	21,8	28,3
Kanada	5,9[7])	17,9[10])	20,5	26,9
Norwegia . . .	1,5[7])	21,5[10])	17,8	17,7
Anglia	7,6[7])	7,3[12])	15,1	20,0
Szwajcaria . .	10,0[8])	20,0[12])	11,7	15,7
Włochy	0,8[9])	1,8[12])	14,0	15,0
Japonia	0,0	0,0	4,0	5,0
Austria	5,0[8])	2,7[10])	2,5	2,7
Węgry	0,0	0,0	2,5	1,9
Hiszpania . . .	0,0	0,0	1,2	1,0
Razem	67,6	210,6	260,4	361,4

[1]) Eisenhüttenkunde Osann 1923 r.
[2]) Stahl u. Eisen 48, 36 (1928).
[3]) Vide tabela 3.
[4]) Wg informacji Urzędu Statystycznego.
[5]) Met. u. Erz. 34 (1937) str. 67.
[6]) „ „ „ 34 (1937) str. 151.
[7]) Krause H. Das Aluminium str. 41—43.
[8]) Anderson R. J. The Metallurgy of Aluminium and aluminium a Alloys str. 11.
[9]) C. of the bureau of Standards Nr 346.
[10]) Met. u. Erz 24, 47 (1927).
[11]) Aluminium 20, 7 (1927).
[12]) „ 5, 3 (1927).
[13]) Chem. Ind. 60, 9, 208 (1937) oraz Met. u. Erz 5. 113 (1937).

Z powyższego zestawienia widzimy, że U. S. A. niemal bez przerwy są największym z producentów świata. Niemcy zajmujące w 1913 r. ósme miejsce co do wysokości udziału w światowej produkcji, w 1935 r. wybijają się na pierwsze miejsce, a w 1936 r., mimo dalszego silnego podnoszenia swej produkcji, a mianowicie z 70,7 na 95,2 tys. ton, dają się wyprzedzić St. Zjedn. Amer. Półn. Tak dominujące stanowisko w przemyśle aluminiowym zajmują Niemcy mimo, iż surowca ku temu tj. boksytu właściwie nie posiadają. Z cyfr importu oraz wewnętrznego spożycia daje się wyliczyć, że Niemcy od szeregu lat magazynują u siebie znaczne ilości tego surowca. Na tego rodzaju politykę wpływa w znacznej mierze fakt, że boksyt w kosztach produkcji tlenku glinu stanowi ok. 19%, a w kosztach produkcji aluminium metalicznego ok. 8%, podczas gdy surowce dla innych metali stanowią zazwyczaj znacznie wyższy odsetek. Silny wzrost produkcji aluminium w Niemczech jest wynikiem należytego docenienia jego wartości oraz ustawy z przed dwu lat, ograniczającej wewnętrzne spożycie miedzi, niklu i innych metali, których Rzesza Niemiecka nie posiada.

Rosja, która do 1932 roku używała jedynie aluminium importowanego, w 1933 r. produkuje już w ilości 4,5 tys. ton, a w 1936 r. wysuwa się na 3-cie miejsce w ogólnoświatowej produkcji z 30 000 ton. Mimo iż boksyty rosyjskie nie są najlepsze ze względu na znaczne ilości krzemionki, to jednak cały przemysł aluminiowy jest na nich oparty, mimo wyższych kosztów przeróbki, a to w imię samowystarczalności gospodarczej. Według ostatnich informacyj odkryto bogate złoża dobrego boksytu na północnym Uralu. O ile rozbudowa przemysłu aluminiowego rozwinie się w Rosji według ustalonego planu, to w najbliższych latach osiągnie cyfrę z górą ponad 100 000 ton.

Francja, która w 1913 roku zajmowała drugie miejsce w światowej produkcji przy 13 500 ton aluminium, w 1936 roku cofnęła się na czwarte miejsce przy 28 3000 ton.

Kolejne miejsca w 1936 r. po Francji zajmują: Kanada, Anglia, Norwegia, Szwajcaria i Włochy.

Do państw posiadających młody przemysł aluminiowy poza Rosją należą: Japonia, Węgry i Hiszpania.

W Japonii, podobnie jak w Rosji 1933 rok stanowi początek rozwoju krajowego przemysłu aluminiowego z niewielką produkcją 660 ton, która jednakże w 1936 roku osiąga cyfrę 5 000 ton.

W szeregu innych krajów, jak np. Jugosławia, Rumunia, Mandżuria i Indie Brytyjskie, planuje się budowę przemysłu aluminiowego w najbliższym czasie.

W tym ogólnym wyścigu światowej produkcji aluminium Polska dotychczas niestety żadnego udziału nie bierze. Odnośnie surowców, to jesteśmy w takim samym położeniu jak Niemcy, które mimo to w 1936 roku zajmują, jak zaznaczono wyżej, drugie miejsce w ogólnoświatowej produkcji. Rozumie się, że skala przemysłu niemieckiego w stosunku do naszego, a zatem i wewnętrzne spożycie, stawia nas w sytuacji gorszej. I tak spożycie aluminium w Niemczech w ciągu ostatnich kilku lat przedstawia się następująco:

Tabela 4.

Rok	1933	1934	1935	1936
Ton	27 500[1])	52 500[1])	87 000[1])	104 200[1])

Z zestawienia tego widzimy nadto, że spożycie przewyższało produkcję krajową, która musiała być uzupełniona importem.

Analogiczne zestawienie dla naszego kraju dają cyfry następujące:

[1]) Aluminium 1934, 1935, 1936, 1937.

Tabela 5.

Spożycie aluminium w Polsce[1]).

Rok	1933	1934	1935	1936
Ton	790[2])	1 023[2])	1 613[2])	1 760[2])

Jak widzimy z tabeli 4, nasz rynek wewnętrzny nie jest zbyt wielkim konsumentem. W każdym razie spożycie jest tego rzędu, że można już bez ryzyka rozpatrywać sprawę budowy huty. Należy poza tym liczyć się ze znacznym wzrostem dotychczasowego zapotrzebowania z chwilą, gdy będziemy mieli własny krajowy produkt oraz w związku z rozbudową naszego przemysłu. Poprawiająca się ogólnoświatowa koniunktura wpłynie w tym kierunku dodatnio.

Do jak najrychlejszego uruchomienia własnego przemysłu aluminiowego winno być bodźcem również i to, że surowców kopalnych dla innych metali poza aluminium posiadamy w kraju stosunkowo bardzo niewiele.

[1]) Cyfry obejmują aluminum pod postacią bloków, blach itp., nie obejmują natomiast aluminium „ukrytego" w importowanych samochodach, aparatach itd.

[2]) Handel zagraniczny R. P. 1934, 1935, 1936, 1937 r.

Inż. A. KOTOWICZ

Współczesne metody produkcji magnezu metalicznego

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Metody produkcji magnezu można podzielić na trzy zasadnicze grupy, a mianowicie: chemiczne, elektrolityczne i termiczne. Pierwsza grupa obejmuje szereg sposobów uzyskiwania tego metalu, polegających na działaniu metali alkalicznych, jak potas lub też tańszy od niego sód w postaci stopionej bądź też pary na proste związki magnezu, jak tlenek magnezu lub też bezwodny chlorek magnezu. Ze względu na swój charakter cała ta grupa chemicznych metod otrzymywania metalicznego magnezu nie przedstawia obecnie żadnej wartości dla eksploatacji przemysłowej. Do grupy drugiej, tj. do metod elektrolitycznych zaliczyć należy: elektrolizę chlorku magnezu w mieszaninie stopionych soli, np. chlorku sodu i chlorku potasu oraz elektrolizę tlenku magnezu w mieszaninie stopionych soli fluorowych, jak np. fluorku magnezu, fluorku baru i fluorku litu. Do trzeciej wreszcie grupy metod zaliczyć należy termiczne sposoby redukcji tlenku magnezu przy użyciu jako środka redukującego, węgla względnie krzemu.

Współczesny przemysł produkcji magnezu prawie wyłącznie wytwarza ten metal na drodze elektrolizy chlorku magnezu. Ze względu jednak na szereg niedogodności, jakie metoda ta nastręcza, czynione są od wielu lat starania w kierunku rozwiązania tego problemu w inny sposób. Głównym surowcem w tej metodzie jest chlorek magnezu. Ze względu na jego wysoką temperaturę topnienia, wynoszącą 712^0, względnie małe przewodnictwo właściwe, dużą hygroskopijność oraz dużą skłonność do sublimacji, stosuje się do elektrolizy nie czysty chlorek magnezu, ale mieszaninę soli, zawierającą również chlorek sodu i chlorek potasu. Przy takim składzie jakościowym elektrolitu można prowadzić elektrolizę bez równoczesnego wydzielania na katodzie wraz z magnezem innych metali aż do spadku procentowej zawartości chlorku magnezu do około 10%. W toku zatem elektrolizy zawartość chlorku magnezu w elektrolicie może się wahać w dość dużych granicach, co w znacznym stopniu ułatwia kwestię uzupełniania wyczer-

pującego się głównego surowca, mianowicie $MgCl_2$. Zbyt duże jednak obniżanie zawartości $MgCl_2$ jest nie wskazane ze względu na spadek ciężaru właściwego elektrolitu, co utrudnia wypływanie magnezu metalicznego na powierzchnię.

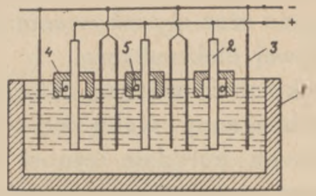
W zależności od rodzaju surowca, stosowanego do uzupełnienia zawartości $MgCl_2$ w elektrolizerze rozróżniamy dwa sposoby prowadzenia elektrolizy: periodyczny i ciągły. Periodyczny zachodzi wówczas, gdy surowcem zasilającym elektrolizer jest odwodniony minerał karnalit o wzorze $MgCl_2$. KCl. Ponieważ w czasie elektrolizy zużyciu ulega jedynie chlorek magnezu — następuje zatem dokoncentrowywanie się drugiego składnika surowca zasilającego elektrolizer, tj. chlorku potasu. W konsekwencji prowadzi to do przerw w ruchu, potrzebnych dla całkowitego opróżnienia elektrolizera. Elektroliza ciągła może mieć miejsce wówczas, gdy materiałem zasilającym jest czysty bezwodny $MgCl_2$. W tym ostatnim wypadku inne składniki elektrolitu poza $MgCl_2$, jak np. NaCl, wymagają bardzo nieznacznego uzupełnienia, a to wskutek strat ubocznych tj. poza procesem elektrolizy, jak np. przy wyczerpywaniu magnezu z elektrolizera, pełzania elektrolitu itp.

Temperatura topliwości mieszaniny o stosunku molowym, tj. o składzie: $MgCl_2$ około 42% (41,75%), KCl około 33% (32,68%) i NaCl około 25% (25,57%) wynosi około 400° C.

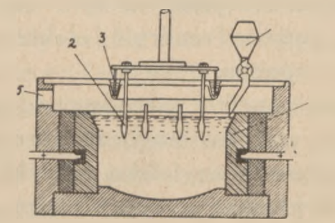
Elektrolizer do produkcji magnezu metodą chlorkową stanowi zbiornik żelazny, który dla jednostek pracujących na większe natężenia (6 000 — 15 000 A), posiada izolację termiczną, wykonaną z odpowiedniej do tego celu cegły. Taka konstrukcja ma na celu w pierwszym rzędzie zmniejszenie strat cieplnych przez promieniowanie. Elektrolizery większych rozmiarów posiadają kształt prostopadłościanów, mniejsze zaś — walczaka. Anoda i katoda zanurzone są do elektrolizera od góry. Wydzielający się na anodzie chlor odprowadza się przy pomocy odpowiedniego rurociągu. Anoda jest wykonana z węgla, katoda z żelaza. Przestrzeń anodowa bywa przeważnie oddzielona od przestrzeni katodowej diafragmą z materiału odpornego na niszczące działanie elektrolitu i chloru w temperaturze pracy. Można w tym celu stosować również skrzepnięty elektrolit, osadzony na odpowiedniego kształtu chłodnicy. Ciekły magnez wypływa na powierzchnię elektrolitu, skąd bywa wyczerpywany zazwyczaj periodycznie przy pomocy dziurkowanych łyżek (otwory ok. 0,8 cm).

Elektrolizę prowadzi się w temperaturze około 700°, tj. powyżej temperatury topnienia magnezu metalicznego, która wynosi 651°. Wyższa temperatura pracy nie jest wskazana ze względu na:

1. Szybszy spadek c. wł. elektrolitu w stosunku do magnezu.
2. Szybszy spadek napięcia rozkładczego NaCl i KCl w stosunku do $MgCl_2$, tak iż np. w temp. 1000° napięcie rozkładcze NaCl wynosi 2,32 V i jest prawie równe napięciu rokładczemu $MgCl_2$, które w tej temp. wynosi 2,31 V.



Rys. 1. Schematyczny rysunek elektrolizera do elektrolizy $MgCl_2$
1 — Ściana elektrolizera, 2 — anoda,
3 — katoda, 4 — diafragma,
5 — otwór do rurociągu odprowadzającego chlor.



Rys. 2. Schematyczny przekrój elektrolizera typu francuskiego. 1 — Anoda węglowa, 2 — katoda żelazna, 3 — zamknięcie piaskowe, 4 — urządzenie do zasilania elektrolitu w bezwodny $MgCl_2$, 5 — odprowadzenie chloru.

Dla zwiększenia różnicy między ciężarem właściwym elektrolitu i stopionego magnezu dodaje się często do mieszaniny stopionych soli około 5% fluorku wapnia, tj. składnika o względnie wysokim ciężarze właściwym. Fluorek wapnia może poza tym, jak i inne w tym celu dodawane fluorki np. magnezu, sodu lub baru, rozpuszczać powstający na skutek reakcji ubocznych tlenek magnezu, który utrudnia zbijanie metalu w większe kulki. Według badań ogłoszonych przez pracowników rosyjskich instytutów naukowych, dodatek fluorków ma wpływać na zmniejszenie wydajności prądowej na skutek stałego rozpuszczania ochronnej błonki tlenku magnezu, pokrywającej od góry pływający na elektrolicie magnez. Na skutek ciągłego odsłaniania świeżych powierzchni metalu znaczne jego ilości ulegają utlenianiu od tlenu powietrza.

Niepożądana obecność MgO w elektrolicie wzrasta z biegiem elektrolizy niezależnie od podanego powodu również i na skutek innych reakcji chemicznych między metalicznym magnezem oraz

H_2O i $MgSO_4$, które zawsze w niewielkich bodaj ilościach dostają się do elektrolitu:

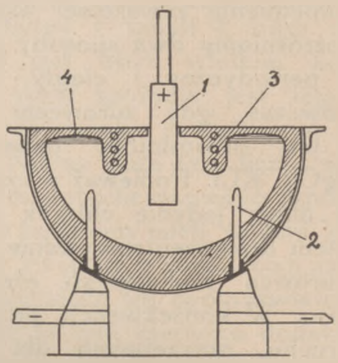
$$Mg + H_2O \longrightarrow MgO\downarrow + H_2\uparrow$$
$$Mg + MgSO_4 \longrightarrow 2MgO\downarrow + SO_2\uparrow$$

Tworzący się MgO opada na dno i powoduje konieczność okresowego usuwania. Samo prowadzenie procesu elektrolizy przy właściwym składzie elektrolitu i zasilającego bezwodnego chlorku magnezu nie nastręcza żadnych specjalnych trudności. Praca robotnika ogranicza się do periodycznego uzupełniania elektrolitu w wyczerpujący się chlorek magnezu oraz wydobywania metalu z przestrzeni katodowej elektrolizera.

Przy elektrolizie metodą chlorkową napięcie na końcówkach wanny waha się około 8 V, gęstość prądowa na katodzie wynosi około 1 A/cm^2 na anodzie zazwyczaj trochę mniej. Jeśli chodzi o pewne cyfry odnośnie zdolności przeróbczej elektrolizerów, to przy 10 000 A i wydajności prądowej około 80%, jeden elektrolizer wytwarza około 85 kg magnezu na dobę, co odpowiada około 2,5 t na miesiąc. Zużycie bezwodnego chlorku magnezu wynosi w tym wypadku około 10 t/mies., żużycie energii elektrycznej około 21 kWh/kg magnezu.

Odrębną zupełnie metodę produkcji magnezu metalicznego z chlorku magnezu opracowaną przez Aschcroft'a stosuje angielska fabryka Magnesium Company. Elektrolizę przeprowadza się w dwu niezależnych elektrolizerach. W pierwszym uzyskuje się magnez z chlorku magnezu w postaci stopu z ołowiem na płynnej katodzie, znajdującej się na dnie wanny. Stop ten poddaje się w drugim elektrolizerze rafinacji elektrolitycznej. W tym stadium stop magnezowy stanowi anodę, katodą zaś jest rafinowany magnez, pływający na powierzchni elektrolitu, zawierającego dla zwiększenia ciężaru właściwego chlorek baru. Napięcie na pierwszej wannie wynosi około 5 V, na drugiej około 2 V. Wydajność prądowa około 85%, a sumaryczny rozchód energii elektrycznej około 18 kWh/1 kg metalu. Uzyskiwany tą drogą metal ma zawierać 99,99% Mg.

Przechodząc z kolei do omówienia elektrolizy tlenku magnezu w mieszaninie stopionych soli fluorowych należałoby może podkreślić, że metoda ta została wprowadzona jedynie w jednej fabryce amerykańskiej. Głównym surowcem w tej metodzie jest tlenek magnezu. Elektrolit stanowi mieszaninę stopionych soli fluorowych, jak np. MgF_2, BaF_2, NaF i LiF, posiadających zdolność rozpuszczania tlenku magnezu. I tak np. elektrolit o składzie 55% MgF_2, 40% BaF_2 + 5% NaF topi się w temp. 835°. Odpowiednia dla tego składu temperatura pracy wynosi ok. 900°. Rozpuszczalność tlenku magnezu około 0,1%. Ta niewielka rozpuszczalność MgO powoduje nieraz rozkład MgF_2 na Mg i F_2. Dla zapobieżenia temu obsypuje się wokół anod MgO, skutkiem czego ma miejsce reakcja $MgO + F_2 + C = MgF_2 + CO$ i w rezultacie rozłożony fluorek magnezu zostaje z powrotem odtworzony.



Rys. 3. Elektrolizer do otrzymywania magnezu z tlenku magnezu w mieszaninie stopionych soli fluorowych. 1 — anoda, 2 — katoda, 3 — diafragma utworzona z rurek chłodzonych wodą, 4 — magnez metaliczny.

W miarę postępu elektrolizy i wydzielania MgO na katodzie, wskutek rozkładu MgO zachodzi konieczność uzupełniania tego ostatniego. Tlen z MgO wydziela się na anodzie. Związki fluorowe stanowią niejako rozpuszczalnik dla właściwego surowca, tj. MgO i wymagają niewielkich uzupełnień z tych samych powodów, jakie podano dla strat KCl i NaCl przy elektrolizerze $MgCl_2$. Należy jeszcze dodać, że ze względu na wysoką temperaturę pracy zachodzą większe straty niektórych składników elektrolitu wskutek sublimacji. W metodzie tej ze względu na wysoką temperaturę topnienia związków fluorowych normalna temperatura pracy elektrolizera, wynosząca około 950°, jest znacznie wyższa aniżeli przy metodzie chlorkowej, (około 700°), co powoduje stosunkowo małą wydajność prądową, a mianowicie około 50% oraz niekorzystną strukturę uzyskiwanego metalu, zawierającego dużą ilość rozpuszczonych gazów oraz dużą zawartość MgO obok pewnych ilości potasu i sodu. Napięcie pracy jest stosunkowo duże, bo około 10 V, rozchód energii elektrycznej, 44 kWh/1 kg metalu.

Tlenek magnezu jest obok węgla i krzemu głównym surowcem w ostatniej grupie omawianych metod, a mianowicie w termicznych metodach uzyskiwania magnezu. Reakcję redukcji tlenku magnezu przeprowadza się w łukowym piecu elektrycznym. Reakcja ta, jako endotermiczna jest odwracalna i przebiega w kierunku tworzenia się magnezu w temperaturze wysokiej, leżącej znacznie powyżej temperatury wrzenia magnezu, wynoszącej 1120°. Aby zapobiec powtórnemu utlenianiu się magnezu w piecu i chłodnicy, proces przepro-

wadza się w atmosferze wodoru. Tą metodą uzyskuje się magnez w postaci pyłu zawierającego około 60 — 80% metalu. Cała trudność leży w przejściu z tak uzyskanego pyłu na magnez w postaci masywu. Metoda redukcji tlenku magnezu przy użyciu węgla opracowywana jest przez amerykańsko-austriackie towarzystwo, dysponujące w Karyntii dużymi zapasami względnie bardzo czystego magnezytu. W Rosji opracowano również metodę redukcji tlenku magnezu przy użyciu krzemu metalicznego jako środka redukcyjnego. Metoda ta pozwala pracować w niższej temperaturze (około 1400°), aniżeli w wypadku użycia węgla. Wysoka cena krzemu stanowi poważną wadę tej metody.

Do termicznych metod należałoby zaliczyć również i francuską metodę „Balmag", o której brak jednak bliższych danych. Rozchód energii elektrycznej w tej metodzie ma wynosić około 16 kWh/1 kg Mg. Uzyskiwany metal ma posiadać czystość 99,92 — 99,95% i jest wolny od chloru.

Ostatnim etapem produkcji magnezu jest jego przetopienie i oczyszczenie. Postępowanie to jest szczególnie wskazane dla magnezu uzyskiwanego na drodze elektrolizy. Ze względu na znaczną skłonność stopionego magnezu do utleniania się i absorpcji azotu, przetapianie tego metalu wymaga odrębnego zupełnie traktowania. Stosowane topniki stanowią mieszaniny soli zawierających w głównej mierze $MgCl_2$, KCl, NaCl i MgF_2. Przetapianie przeprowadza się w tyglach stalowych. Zanieczyszczenia niemetaliczne przy mieszaniu opadają na dno. Metale bardziej elektroujemne zanieczyszczające magnez dają się w ten sposób przeprowadzić do topnika. Zawartość około 0,01% potasu lub sodu czyni magnez jako materiał konstrukcyjny niezdatny ze względu na korozję.

Porównując trzy metody otrzymywania magnezu, a mianowicie: elektrolizę chlorku magnezu, elektrolizę tlenku magnezu i redukcję tlenku magnezu przy użyciu węgla, należałoby wymienić następujące wady poszczególnych metod:

Główną wadą metody chlorkowej jest niezmiernie kłopotliwe uzyskiwanie bezwodnego chlorku magnezu, który w dodatku jako bardzo hygroskopijny wymaga specjalnie szczelnego opakowania przy magazynowaniu nawet bardzo krótkotrwałym. Dlatego też fabryki produkujące magnez posiadają własne instalacje do odwadniania $MgCl_2 . 6H_2O$, stanowiącego produkt handlowy, względnie nawet własne instalacje do uzyskiwania $MgCl_2 . 6H_2O$ z surowców kopalnianych. Podczas elektrolizy $MgCl_2$ uzyskuje się rozcieńczony chlor, który dopiero po osuszeniu i sprężeniu przedstawia pewną wartość jako produkt handlowy. W wypadku, o ile fabryka stosuje jako materiał wyjściowy do uzyskania $MgCl_2$ surowiec kopalniany, zawierający tlenowe połączenia magnezu, chlor przerabia się na chlorowodór i w tej formie stosuje się do dalszej przeróbki.

Z kolei wadą metody elektrolizy tlenku magnezu jest w pierwszym rzędzie słaba rozpuszczalność MgO w stosowanych stopionych mieszaninach związków fluorowych. Na ogół rozpuszczalność ta nie przekracza dziesiątych części procentu i dlatego też istnieje konieczność ciągłego uzupełniania elektrolitu świeżym tlenkiem. Mała rozpuszczalność MgO powoduje często brak tego składnika w elektrolicie, co w konsekwencji pociąga za sobą rozkład fluorku magnezu, tj. składnika o znacznie wyższej cenie aniżeli stosowany jako surowiec tlenek magnezu. Wydzielający się na anodach przy tym rozkładzie fluor działa bardzo szkodliwie na otoczenie, a w szczególności na organy oddechowe osób pracujących przy elektrolizie. Wreszcie poważną wadą tej metody jest stosunkowo duże zużycie energii elektrycznej, duże zużycie anod węglowych i wysoka cena składników elektrolitu.

O wadach termicznej redukcji tlenku magnezu przy użyciu węgla jako środka redukcyjnego, trudno jest coś bliższego powiedzieć ze względu na to, iż metoda, jakkolwiek pod względem technicznym jest już bardzo zaawansowana, jednak dotychczas na skalę przemysłową nigdzie nie była eksploatowana. Uwzględniając jednak wysoką temperaturę pracy, wynoszącą około 2300°, należy sądzić, iż kwota z tytułu amortyzacji szybko zużywających się urządzeń piecowych będzie niewątpliwie w wysokim stopniu obciążać produkcję magnezu wg tej metody.

Inż. A. KOTOWICZ

Zagadnienie produkcji magnezu metalicznego w oparciu o surowce krajowe

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Magnez jest jednym z najmłodszych metali lekkich, znajdującym coraz szersze zastosowanie w skali przemysłowej. Znaczenie swoje zawdzięcza on przede wszystkim swoim cennym własnościom oraz niezależnie od tego postępowi techniki, który pozwala na obniżanie ceny produkcji tego metalu oraz opanowywanie jego cech ujemnych.

Stosowanie magnezu oraz jego stopów w coraz szerszej skali dla elementów konstrukcyjnych, w których własna waga odgrywa zasadniczą rolę, znaj-

duje swoje uzasadnienie w bardzo niskim ciężarze właściwym, wynoszącym ok. 1,74 przy względnie znacznej wytrzymałości mechanicznej.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat, dzięki odpowiedniemu doborowi składu i właściwej obróbce termicznej, znacznie poprawiono własności mechaniczne stopów magnezowych.

Zdolność do szybkiego zapalania i wydzielania dużych ilości ciepła i światła, a zarazem możność łatwego magazynowania czynią magnez niemal niezbędnym do celów pirotechnicznych i fotograficznych. Niezależnie od stosowania magnezu jako składnika głównego w całym szeregu stopów znanych pod ogólną nazwą elektronów, metal ten występuje również jako zasadniczy składnik w wielu stopach aluminiowych, jak np.: duralumin 681[0] z zawartością magnezu 0,4—0,6%, Aldrey z 0,3—0,5%, „Y" z zawartością ok. 1,5% itd.

W końcu znajduje jeszcze magnez zastosowanie z metalurgii niklu, miedzi i innych metali — jako środek odtleniający oraz w wielu procesach syntezy organicznej. Wzrastające znaczenie magnezu w gospodarce światowej stwierdza poniższa tabela.

Tabela 1.

Produkcja magnezu w latach 1914—1935 w Niemczech, St. Zjedn. A. P. i Japonii.

Rok	Niemcy ton	St. Zjedn. A. P. ton	Japonia ton
1914	300	—	—
1921	—	21,8	—
1926	—	147,0	—
1928	1 800	220,0	—
1930	ok. 3 000	ok. 1 000	20
1933	—	„ 2 000	50
1934	—	—	180
1935	—	—	500

Równolegle ze wzrostem produkcji magnezu i udoskonaleniem metod jego otrzymywania zaznaczała się tendencja do obniżenia jego ceny rynkowej. Ceny na magnez na rynkach światowych w ostatnich latach przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 2.

Ceny magnezu metalicznego w latach 1927—1936.

Rok	Cena w fr. fr./kg
1927	52
1930	45
1933	22
1936	16,5
1936	22 za 99,9%-owy

Rozważając kwestię produkcji magnezu metalicznego w oparciu o surowce krajowe, należy z pośród znanych metod wytwarzania tego metalu wybrać tylko takie, dla których wszystkie surowce zasadnicze i materiały pomocnicze są obecnie bądź też mogą być wytwarzane w kraju. Z tych względów z pośród czterech znanych sposobów produkcji magnezu, a mianowicie: elektrolizy chlorku magnezu metodą zwykłą względnie metodą Aschrofta, elektrolizy tlenku magnezu w mieszaninie stopionych fluorków i termicznej redukcji tlenku magnezu przy pomocy węgla, pominięta być musi w dalszych rozważaniach metoda wytwarzania tego metalu drogą elektrolizy tlenku magnezu w stopionych solach fluorowych. Powodem tego jest niemal zupełny brak soli fluorowych na terenie Polski.

Ze względu na eksperymentalny właściwie jeszcze dotychczas charakter termicznej metody produkcji magnezu z MgO można byłoby pominąć również i kwestię produkcji głównego surowca do tej metody. Rozpatrując jednak kwestię produkcji głównego surowca do wytwarzania magnezu na drodze elektrolizy bezwodnego chlorku magnezu, należy w związku z poprzednim podkreślić, że przejście od chlorku magnezu do jego tlenków w sposób ekonomiczny nie natrafia na ogół na trudności.

Dla fabryk produkujących magnez ciągłą metodą elektrolizy stopionej mieszaniny chlorków surowcem do zasilania elektrolizy jest bezwodny chlorek magnezu. Najczęściej surowym materiałem wyjściowym do otrzymywania chlorku bezwodnego jest sześciowodny chlorek magnezu o wzorze $MgCl_2 . 6 H_2O$, stanowiący już produkt handlowy. Zazwyczaj jednak fabryki produkujące magnez metaliczny obok instalacji do odwadniania sześciowodnego chlorku magnezu posiadają urządzenia do otrzymywania sześciowodnego chlorku magnezu z surowców naturalnych. Z surowców spotykanych w przyrodzie do przeróbki na sole magnezu nadają się: woda morska i surowce kopalniane. Ze względu na położenie naszego wybrzeża w stosunku do reszty kraju oraz na małą wydajność stężania wody morskiej w naszym klimacie, jako surowce do fabrykacji chlorku magnezu mogą być brane pod uwagę jedynie surowce kopalniane.

Najodpowiedniejszym minerałem do produkcji sześciowodnego chlorku jest bischofit o wzorze $MgCl_2 . 6H_2O$. Polska nie posiada odpowiednich złóż tego minerału, posiada natomiast cały szereg innych surowców, które w zasadzie można podzielić na dwie grupy, a mianowicie: dolomity oraz sole potasowo-magnezowe. Dolomity występują w Polsce w kilku miejscach w dużych ilościach, a mianowicie w okolicach Zagłębia Węglowego,

w Górach Świętokrzyskich oraz w Tatrach. Drobniejsze ilości dolomitu występują również na Podolu, Wołyniu oraz we Wschodnich Karpatach. W Zagłębiu dolomity są eksploatowane głównie w okolicach Brzezin, Chorzowa, Chrzanowa, Olkusza i Siewierza. Najlepsze gatunkowo, tj. najczystsze są dolomity występujące w Górach Świętokrzyskich a zwłaszcza pokłady znajdujące się na północ od Kielc. Zasoby dolomitów w Górach Świętokrzyskich są bardzo duże i obliczane na wiele milionów ton.

Z pośród drugiej grupy surowców mineralnych, zawierających sole magnezowe i występujących na terenie Polski, wymienić należy: kizeryt o wzorze $MgSO_4 . H_2O$, karnalit — $KCl . MgCl_2 . 6H_2O$, kainit — $KCl . MgSO_4 . 3H_2O$ i langbeinit — $K_2SO_4 . 3MgSO_4$. Z pośród tych eksploatowane są jedynie złoża kainitu w Kałuszu i langbeinitu w Stebniku. I w tym wypadku zasoby tych minerałów obliczane są w milionach ton. Odnośnie kizerytu to występuje on w tak zwanej „soli twardej". Wreszcie karnalit występuje coprawda w Polsce w bardzo dużych ilościach, a mianowicie w okolicy Szubina na Kujawach, ale dla eksploatacji złoża te są niedostępne ze względu na znaczną głębokość pokładów pod powierzchnią ziemi. Ostatnie badania prowadzone przez Państwowy Instytut Geologiczny rokują znalezienie również na Kujawach lub też w pobliżu bogatych złóż karnalitu na głębokościach umożliwiających ich eksploatację.

Ze względu na szkodliwe działanie siarczanów w czasie elektrolizy stopionej mieszaniny chlorków magnezu, sodu i potasu, oraz ze względu na trudności, jakie występują przy oddzielaniu siarczanów od chlorku magnezu przy przeróbce omawianych minerałów, a mianowicie kainitu, czy też langbeinitu, za najwłaściwszy surowiec wyjściowy do produkcji sześciowodnego chlorku magnezu wypadnie uznać dolomit.

Wobec tego, że w dolomicie magnez występuje jako węglan, a więc jako związek chemiczny nie zawierający chloru, do uzyskania z dolomitu chlorku magnezu stosuje się jako surowiec pomocniczy kwas solny, względnie chlorowodór uzyskiwany z chloru anodowego. Bardzo często metody przeróbki dolomitu na chlorek magnezu dzielą się na dwa etapy, z których pierwszy polega na oddzieleniu z dolomitu węglanu magnezu od węglanu wapnia, drugi zaś na przejściu od węglanu do chlorku przy użyciu chlorowodoru.

Do najprostszych sposobów oddzielenia węglanu magnezu od węglanu wapnia należy metoda polegająca na działaniu dwutlenku węgla zazwyczaj pod ciśnieniem na zawiesinę, uzyskaną z palonego dolomitu, a zatem zawierającą uwodnione tlenki wapnia i magnezu. Metoda ta opiera się na uzyskiwaniu pod wpływem CO_2 nierozpuszczalnego węglanu wapnia obok rozpuszczalnego kwaśnego węglanu magnezu, który po odfiltrowaniu daje się łatwo wytrącić z roztworu w postaci uwodnionego węglanu przez zwykłe zagotowanie. Głównymi wadami tej metody są: względnie mała wydajność procesu oraz to, że otrzymany produkt, a mianowicie węglan magnezu zawiera pewną ilość węglanu wapnia, który później jako chlorek dokoncentrowuje się w elektrolizerze i zmienia skład elektrolitu. Dlatego też istnieje cały szereg innych pomysłów odnośnie ilościowego rozdziału wapnia od magnezu przy przeróbce dolomitu na bardzo czysty chlorek magnezu. Bardzo zachęcającym sposobem przeróbki dolomitu, zarówno ze względu na znaczną czystość otrzymywanego chlorku jak i na małą ilość operacji chemicznych jest metoda opatentowana przez Société des Produits Chimiques des Terres Rares. Według tego sposobu dolomit poddawany przeróbce na chlorek magnezu dzieli się na dwie prawie równe części, których wzajemny stosunek wagowy uzależniony jest od składu dolomitu, a mianowicie od stosunku molowego zawartych w nim węglanów wapnia i magnezu. Jedną część rozpuszcza się w kwasie solnym, drugą zaś wypala. Otrzymany z pierwszej części roztwór chlorków wapnia i magnezu zobojętnia się małą ilością tlenku magnezu, po czym zadaje się zawiesiną wodną uzyskaną z palonego dolomitu i poddaje działaniu dwutlenku węgla w podwyższonej temperaturze pod normalnym ciśnieniem. Potrzebny do tego celu dwutlenek węgla uzyskuje się w toku procesu z prażenia dolomitu i rozpuszczania go w kwasie solnym w łącznej ilości przekraczającej dwukrotnie jego zapotrzebowanie do tej reakcji.

Magnez po tej operacji przechodzi do roztworu jako chlorek, a wapń wypada jako węglan. Po odsączeniu osadu uzyskuje się roztwór czystego chlorku magnezu. Zanieczyszczenia takie, jak tlenki glinu, żelaza i krzemu pozostają ilościowo w osadzie wraz z węglanem wapnia. Jeśli chodzi o zalety tej metody ze względów ekonomicznych, to biorąc pod uwagę, że prażeniu poddaje się jedynie połowę dolomitu, że filtrowanie ma miejsce raz jeden, oraz że przepuszczanie CO_2 prowadzi się pod ciśnieniem normalnym można sądzić, że produkowany tą drogą chlorek magnezu powinien się kalkulować dosyć tanio [1]). Odnośnie kwestii stosowanego materiału pomocniczego, a mianowicie kwasu solnego, to ten można bardzo łatwo

---

[1]) Metoda ta została w pewnych szczegółach zmodyfikowana na terenie Chemicznego Instytutu Badawczego, dzięki czemu uzyskuje się produkt prawie chemicznie czysty oraz większą wydajność reakcji.

uzyskiwać z chlorku otrzymanego na anodzie w czasie elektrolizy chlorku magnezu. Należy się tu jedynie liczyć z użyciem pewnej ilości węgla potrzebnej do tej reakcji.

Na znacznie większe trudności napotyka się przy przejściu z chlorku sześciowodnego do bezwodnego. Przy bezpośrednim ogrzewaniu $MgCl_2 . 6H_2O$ zachodzą reakcje, które w uproszczony sposób dadzą się ująć następująco:

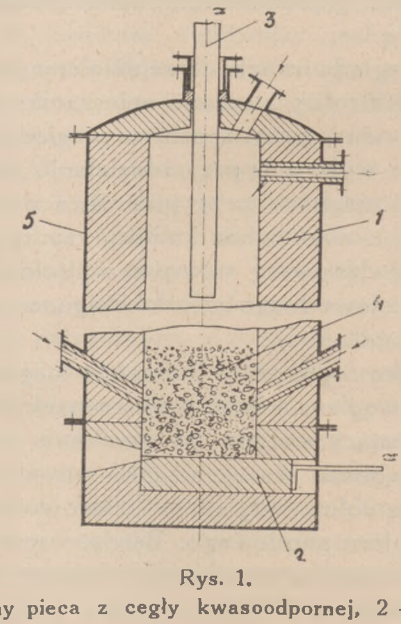
$$MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows Mg(OH)Cl + HCl$$
$$Mg(OH)Cl \rightarrow MgO + HCl$$

czyli zamiast bezwodnego $MgCl_2$ uzyskuje się MgO i gazowy chlorowodór. Ilościowo zachodzą te reakcje przy temperaturze około 350° i dużej szybkości przepływu powietrza nad odwadnianym chlorkiem. W obecności chlorków metali alkalicznych odwadnianie chlorku magnezu daje się stosunkowo dobrze przeprowadzić, ale uzyskany produkt zawiera dodane chlorki np. sodu i potasu i wobec tego dla ciągłej elektrolizy chlorku magnezu się nie nadaje. W zasadzie istnieją obecnie trzy metody otrzymywania bezwodnego chlorku magnezu z $MgCl_2 . 6H_2O$ oraz jedna metoda dla uzyskiwania tego produktu z tlenku magnezu.

Metody pracujące na sześciowodnym chlorku magnezu, jako materiale wyjściowym są następujące: *a*) salmiakowa, *b*) chlorowodorowa, *c*) chlorowa. W metodzie salmiakowej jako środek umożliwiający odwodnienie chlorku stosuje się chlorek amonowy NH_4Cl, przy czym chlorek ten zostaje w obiegu, a zatem i rozchód jego jest stosunkowo niewielki, wynikający jedynie ze strat w toku procesu. W metodzie chlorowodorowej stosuje się gazowy suchy chlorowodór, przy czym reakcję ostatecznego odwodnienia przeprowadza się w piecu obrotowym względnie w pionowych retortach w temp. ok. 350°. Chlorowodór pozostaje w obiegu kołowym, jednakże wymaga dodatkowego osuszania.

Zamiast obiegu kołowego można chlorowodór opuszczający suszarnię stosować do innego celu, np. do otrzymywania chlorku magnezu z dolomitu, a świeży, suchy chlorowodór wytwarzać z chloru otrzymywanego z elektrolizy $MgCl_2$. W metodzie tej sześciowodny chlorek magnezu wymaga wstępnego osuszenia do czterowodnego względnie do dwuwodnego, który można stosować w mieszaninie z sześciowodnym. Uzyskuje się tutaj produkt bardzo czysty, zawierający ok. 99,8% $MgCl_2$. W metodzie chlorowej osuszenie prowadzi się w atmosferze chloru, który może pozostawać w obiegu kołowym, wymaga jednak przy tym osuszania i sprężania. Proces osuszania $MgCl_2 . 6H_2O$ przy pomocy metody chlorowej składa się, podobnie jak i w metodzie chlorowodorowej z dwu zasadniczych etapów: osuszania wstępnego $MgCl_2 . 6H_2O$ do $MgCl_2 . 2H_2O$ i osuszania $MgCl_2 . 2H_2O$ do $MgCl_2$.

O ile prowadzi się część pierwszą w warunkach ciśnienia normalnego, uzyskany produkt w temperaturze ok. 200—220° posiada dużą procentową zawartość MgO, o ile zaś stosować ciśnienie zmniejszone (ok. 60 mm Hg), to uzyskany w temp. ok. 130° $MgCl_2 . 2H_2O$ zawiera jedynie nieznaczne ilości MgO. Osuszanie ostateczne dwuwodnego chlorku odbywa się w pionowym piecu elektrycznym (rys. 1), do którego od góry doprowadza się mieszaninę $MgCl_2 . 2H_2O$ i węgla drzewnego. Materiał ten opada na rozżarzony koks, wypełniający spód pieca do pewnej jego wysokości. Koks ten utrzymuje się w stanie rozżarzonym przy pomocy prądu elektrycznego. Chlor doprowadza się od dołu i odprowadza górą. Odwodniony chlorek magnezu w stanie stopionym odpuszcza się periodycznie z dołu pieca. Temperatura pracy wynosi ok. 800°, tj. powyżej temp. topnienia $MgCl_2$, która wynosi 712°. Wewnętrzne ściany pieca muszą być wyłożone materiałem odpornym na działanie chloru w wyżej podanej temperaturze. Bardzo ważnym czynnikiem przy projektowaniu takiego pieca jest odpowiedni dobór stosunku średnicy pieca do jego wysokości. Na takim piecu można również otrzymywać bezwodny chlorek magnezu z tlenku magnezu, w tym jednak wypadku dosyć trudno jest uzyskać produkt wolny od MgO.



Rys. 1.
1 — Ściany pieca z cegły kwasoodpornej, 2 — wyłożenie węglowe, 3 — elektroda grafitowa, 4 — grafit w kawałkach, 5 — płaszcz z blachy żelaznej.

Ze względu na to, że wszystkie trzy metody dadzą się zrealizować przy wyłącznym użyciu surowców krajowych, jedynie ich wartość techniczna powinna zadecydować o ostatecznym wyborze.

Główną wadą metody salmiakowej jest względnie wysoka cena tego surowca, co przy

małych nawet stratach dla obiegu kołowego stanowi dość poważną pozycję oraz trudność w rozwiązaniu sprawnej instalacji do pracy ciągłej, ze względu na posiadaną przez chlorek amonu własność bezpośredniego przechodzenia ze stanu stałego w stan lotny.

Dwie metody pozostałe, a mianowicie chlorowa i chloro-wodorowa są właściwie równorzędne. Obie posiadają jednak szereg wad, a w pierwszym rzędzie konieczność rozbicia procesu odwadniania na dwa lub więcej etapów oraz pracę z gazami takimi, jak chlor czy też chlorowodór w podwyższonej temperaturze. Pewną wadą metody chlorowej jest praca periodycznie ciągła, zaletą natomiast stosowanie względnie prostej i taniej aparatury.

Zagadnienie produkcji magnezu stanowi oddawna przedmiot zainteresowania Chemicznego Instytutu Badawczego, który był obszernie opracowywany w wielu szczegółach. Z dotychczasowych badań można wymienić np.:

1. Odwadnianie $MgCl_2 . 6H_2O$ metodą salmiakową w małej skali półprzemysłowej.

2. Odwadnianie mieszaniny $MgCl_2 . 6H_2O + KCl + NaCl$.

3. Określenie temperatur topnienia w układzie potrójnym $MgCl_2$ — KCl — NaCl.

4. Elektroliza stopionej mieszaniny $MgCl_2 . KCl . NaCl$ z uzupełnieniem bezwodnego $MgCl_2$ na elektrolizerze 200 amperowym.

5. Odwadnianie $MgCl_2 . 6H_2O$ metodą chlorową w skali laboratoryjnej.

6. W toku są prace nad odwadnianiem $MgCl_2 . 6H_2O$ metodą chlorową w skali półtechnicznej oraz elektroliza na aparacie 1 000 amperowym.

Inż. MNICH i Dr Inż. ZALESIŃSKI
Dziedzice

O oznaczaniu krzemków w stopach aluminiowych

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Wszystkie stopy Al, a nawet najczystsze gatunki Al hutniczego zawierają Si bądź jako składnik stopowy, bądź jako zanieczyszczenie pochodzące z procesu hutniczego. W materiałach tych krzem występuje jak wiadomo dzisiaj w 3 formach a mianowicie: jako krzem grafityczny, krzem kryształów mieszanych i krzem krzemków.

Krzem grafityczny jest krzemem wolnym, wydzielonym ze stopu, może tworzyć kryształy widzialne przez mikroskop.

Krzem kryształów mieszanych jest to krzem skrajnie rozdrobniony aż do wielkości atomowych, który mieści się w siatce krystalicznej Al i innych metali stopowych.

Krzem krzemków jest krzemem związanym chemicznie z zanieczyszczeniami i składnikami stopowymi Al; z samym Al krzem nie tworzy związku chemicznego, istnieje natomiast krzemek mieszany glinowo-żelazowy.

W jakich ilościach występują poszczególne formy krzemu tego starano się dociec na drodze chemicznej stosunkowo późno. Do r. 1911 oznaczano jedynie ogólną ilość krzemu. Z wielu metod służących do tego celu najdokładniejszą jest metoda Regelsbergera[1]), polegająca na alkalicznym roztwarzaniu stopów. Została ona szczególnie uprzystępniona w modyfikacji Callendara[2]).

Pierwszą formą krzemu, którą zaczęto oznaczać osobno, był krzem grafityczny. Pierwsze, wagowe metody oznaczania krzemu grafitycznego nie były uważane za bardzo dokładne i z tego względu w r. 1927 American Society for Testing Materials odrzucił projekt oznaczania krzemu grafitycznego, motywując swoje stanowisko jeszcze tym, że oznaczenie krzemu grafitycznego nie daje żadnych wyjaśnień co do stanu Si w stopie przed działaniem nań kwasami i następnie: nie wiadomo, czy przy utlenianiu krzemu działaniem czynników chemicznych nie gra decydującej roli wielkość ziarn krzemu. Te zastrzeżenia staną się lepiej zrozumiałe, gdy weźmiemy pod uwagę charakter chemiczny Si grafitycznego i Si kryształów mieszanych. Si grafityczny jest wysoce odporny na działanie kwasów (z wyjątkiem HF), natomiast Si kryształów mieszanych cechuje się dużą aktywnością chemiczną i przy roztwarzaniu stopów w kwasach utlenia się. W rezultacie po roztworzeniu stopu w kwasie otrzymujemy osad zawierający niezmieniony Si grafityczny i Si kryształów mieszanych, jako SiO_2.

Pomiędzy Si atomowym, tkwiącym w siatce przestrzennej kryształów mieszanych, a dużymi kryształami Si grafitycznego istnieje zapewne ciągłość. Otóż nie wiemy właśnie, na jakiej wielkości ziarn Si kończy się łatwość utleniania, charakteryzująca Si atomowy, a zaczyna bierność Si grafitycznego. Mimo jednak takich zastrzeżeń nie zaprzestano poszukiwań za łatwą i dokładną metodą oznaczania Si grafitycznego, wychodząc ze słusznego założenia, że za Si grafityczny można uważać Si wolny o takich wielkościach ziarn, na który

[1]) F. Regelsberger, Z. ang. Chem., 4, 1891, 361.
[2]) L. H. Callendar, Analyst., 57, 1932, 506 i 58, 1933, 87.

kwasy już nie działają. To też w r. 1933 Callendar podaje nową i szybką metodę oznaczania Si grafitycznego [1]), dokładniejszą niż metody wagowe, polegającą na roztworzeniu stopu w kwasie solnym, odsączeniu osadu, działaniu na ten osad NaOH i zmierzeniu objętości wywiązanego wodoru.

Od czasu pojawienia się metod oznaczania Si grafitycznego wykonano znaczną ilość tych oznaczeń i stwierdzono, że stosunek ilościowy Si grafitycznego do reszty Si (Si kryształów mieszanych + Si krzemków), którą nazywano: Si rozpuszczony, bądź Si związany, bądź wreszcie Si kryształów mieszanych, jest zmienny, zależny od obróbki termicznej materiału i w pewnym stopniu charakteryzuje własności stopu. Ogólnie można np. powiedzieć, że Si grafityczny nie jest pożądany, gdy chodzi o wysoką odporność na korozję, natomiast nie jest szkodliwy, gdy chodzi o przewodnictwo elektryczne. Kwestia ilości krzemu związanego w postaci krzemków, jak również w postaci kryształów mieszanych posiada zatem bardzo różne znaczenie praktyczne.

Do r. 1935 nie było usiłowań ilościowego oznaczania Si krzemków, czy Si kryształów mieszanych. Obie te formy Si analitycznie traktowano razem, jako wspomniany już Si rozpuszczony (związany lub kryształów mieszanych), choć wiedziano o odrębności istnienia krzemków i kryształów mieszanych z krzemem. Badania nad krzemkami szły w innym kierunku. Urech [2]) np. badał czy silany, które stale wywiązują się przy roztwarzaniu w kwasach Al hutniczego i stopów Al-Si, nie są wytworem syntezy; wynik jego badań był ujemny, bo ilość ulatniających się silanów nie zależała od ilości krzemu i dla badanych przez niego materiałów (zawierających do 0,6% Fe) wynosiła stale kilka setnych części procentu w stosunku do materiału. Wiegner [2]) badał natomiast, czy ilość silanów nie zależy od wielkości ziarn krzemu w materiale i też uzyskał wynik ujemny. Wielkość ziarn Si w jego badaniach nie miała wpływu na ilość ulatniających się silanów.

Metodę ilościowego oznaczenia Si krzemków pierwszy podał w r. 1935 autor rosyjski Klyachko [3]). Metoda ta przedstawia się następująco: roztwarza się stop w HCl w atmosferze wodoru i oznacza Si zawarty w utleniających się gazach. Przekonano się jednakże, że przy roztwarzaniu materiału w HCl ulatnia się tylko część silanów powstałych z krzemków, a część — z reguły większa — pozostaje w roztworze w formie rozpuszczalnych, trudnolotnych związków.

Wobec tego opracowano następujący schemat oznaczeń:

$$\text{Si ogólny} + HCl \begin{cases} \longrightarrow \text{Si osadu} \\ \longrightarrow \text{Si roztworu} \\ \longrightarrow \text{Si lotny.} \end{cases}$$

W osadzie zawarta będzie cała ilość Si grafitycznego i cała ilość Si kryształów mieszanych (ten ostatni jako SiO_2), natomiast cała ilość Si krzemków rozdzieli się na Si roztworu i Si lotny. Znając ilość Si ogólnego (z oznaczeń metodą Regelsbergera-Callendara) i ilość Si grafitycznego, (z oznaczeń metodą Callendara) po dodatkowym oznaczeniu Si zawartego w osadzie można łatwo obliczyć ilość wszystkich form Si wg schematu:

Si grafityczny (oznaczenie bezpośrednie).

Si ogólny—Si osadu = Si krzemków.

Si osadu — Si grafityczny = Si kryształów mieszanych.

Wykonano liczne oznaczenia na kilku materiałach. Oznaczenia Si osadu wykonano przy użyciu do roztwarzania materiału prawie wyłącznie HCl 1 : 2 i stężonego (1,19). Uzyskano dwa szeregi liczb (tabela). Przede wszystkim należy podkreślić, że wyniki otrzymane przy użyciu HCl 1 : 2 cechowała stałość, gdyż uzyskano je zarówno przy oznaczeniach wykonywanych seriami, jak i przy dodatkowych, pojedyńczo wykonywanych oznaczeniach czy powtórzeniach oznaczeń. Natomiast przy oznaczeniach wykonywanych przy użyciu HCl stężonego stałości takiej nie zauważono. Jeszcze przed przystąpieniem do wykonywania oznaczeń oczekiwano, że ilość krzemków będzie tym większa, im większa będzie w materiale ilość składników mogących tworzyć krzemki. Wykonane oznaczenia potwierdziły te oczekiwania. Oba szeregi liczb (HCl 1 : 2 i stężony) zgodnie wskazują, choć różnią się pomiędzy sobą, że w materiałach zawierających składniki stopowe w ilości wystarczającej do chemicznego związania całej ilości krzemu % Si krzemków jest duży, a nawet w pewnych przypadkach niemal cała ilość krzemu przypada na krzemki.

Dalsza rzecz uwidaczniająca się z tabeli, to związek pomiędzy obróbką termiczną materiału a rozdziałem Si na poszczególne formy. Żarzenie połączone z powolnym studzeniem powoduje zmniejszanie się ilości Si krzemków, a zwiększanie się ilości Si kryształów mieszanych i Si grafitycznego. Ciekawe jest przytem, że — takby wynikało z liczb — z Si rozkładających się krzemków najpierw tworzy się Si kryształów mieszanych, a z kolei Si grafityczny.

Uzyskane wyniki wskazują jednak, że przede wszystkim w zależności od stężenia HCl użytego do roztwarzania materiału, w osadzie albo nie jest

[1]) L. H. Callendar, J. Inst. of Metals, 51, 1933, 191.

[2]) P. Urech, Z. f. anorg. Chem. 214, 1933, 111,; tamże jest cytowany Wiegner.

[3]) Iu. A. Klyachko, Zh. Obschey Khim. 1935, 8, 1131; referat w Light Metal.

zawarta cała ilość Si kryształów mieszanych albo prócz całej ilości Si kryształów mieszanych znajduje się w nim i część Si krzemków, albo wreszcie, że niedobór Si kryształów mieszanych bywa w różnym stopniu kompensowany Si krzemków. Co do Si grafitycznego, to ze względu na jego bierność chemiczną można sądzić, że w każdym przypadku znajduje się w osadzie w całej ilości. Stężenie kwasu ma wpływ nie tylko na ilość Si osadu. Ma go również na ilość Si roztworu i na ilość Si lotnego. W przesączu po osadzie, po odparowaniu z H_2SO_4 znajdowano zawsze pewne ilości Si, malejące wraz ze stężeniem użytego HCl, a odpowiednio do tego — jak można obliczyć — musiały się zmieniać ilości ulatniających się związków Si (tabela).

Pewne światło na te zjawiska rzucają dane z chemii związków Si. Według nich można wnosić, że silany, jakie tworzą się w reakcji pomiędzy krzemkami a HCl, ulegają bardzo daleko idącym dalszym przemianom, tworząc najpierw chlorosilany, a dalej siloksany. Prawdopodobne jest również, że tworzą się związki silikalowe, jak chlorek silikalu, związek o charakterze soli, dający w kwasie solnym żółty roztwór, bo taką barwę miały zawsze przesącze po osadzie, zawierające rozpuszczalne a trudnolotne związki Si. Co do tworzenia się siloksanów również uzyskano pewne dane doświadczalne. Już w dyskusji jaka się wywiązała nad gazometryczną metodą Callendara oznaczania Si grafitycznego wyrażono[1]), że w osadzie, otrzymanym po roztworzeniu materiału w HCl może się znajdować kwas krzemoszczawiowy (siloksan), który z NaOH wywiązuje wodór, przez co wyniki oznaczeń Si grafitycznego byłyby zbyt wysokie. Pewne siloksany, jak bezwodnik kwasu krzemomrówkowego, kwas krzemoszczawiowy czy kwas krzemomezoszczawiowy mające wybitne skłonności do polimeryzacji tworzą osady z wyglądu zupełnie podobne do krzemionki, a w zetknięciu się z NaOH wywiązują wodór. Ważne jest również, że bezwodnik kwasu krzemomrówkowego nie doznaje rozkładu przy ogrzaniu nawet do 300°, bo metoda Callendara przewiduje ogrzewanie odsączonego osadu przed działaniem na niego NaOH, przez 15 minut w 200°. Otóż we wszystkich oznaczeniach Si grafitycznego wykonanych ściśle według metody Callendara, a więc przy użyciu do roztwarzania materiału HCl 1 : 2,5, pod działaniem zimnego NaOH na osad wodór wywiązywał się bardzo powoli, a jeżeli szybciej, to w ilościach znikomych. Dla przeprowadzenia szybkiej reakcji pomiędzy Si grafitycznym i NaOH stosowano ogrzewanie. Gdy jednak celem oznaczenia Si grafitycznego użyto osadu otrzymanego przez roztworzenie materiału w HCl stężonym (więcej osadu niż gdy używano HCl 1 : 2,5) to już pod działaniem zimnego NaOH wywiązywał się szybko wodór w ilości nawet 10-krotnie większej niż gdy materiał roztwarzano w HCl 1 : 2,5. Część wodoru, która wywiązywała się w dalszym ciągu po ustaniu już szybkiej reakcji w zimnym NaOH, po ogrzaniu była taka sama zarówno gdy materiał roztwarzano w HCl 1 : 2,5 jak i w HCl stężonym. Zatem ilości osadu otrzymywane przy użyciu HCl stężonego należałoby uważać za zbyt wielkie, a tym samym ilości Si krzemków za zbyt małe.

Jak więc można wnosić, procesy chemiczne jakie zachodzą pomiędzy krzemkami i kwasem solnym, pozwalają określić ilość tych krzemków tylko w przybliżeniu. Trudno jest przy tym stwierdzić, kiedy otrzymujemy wyniki bardziej odpowiadające rzeczywistości — czy przy użyciu HCl stężonego, czy rozcieńczonego. Należy dodać jeszcze, że oprócz procesów chemicznych, jakim ulegają krzemki, może zachodzić i synteza krzemowodorów z krzemu kryształów mieszanych. Przypuszczeniu temu nie sprzeciwia się wynik badań Urecha i Wiegnera, bo silany utworzone na drodze syntezy mogą ulegać dalszym złożonym procesom, prowadzącym do przemiany na związki trudnolotne rozpuszczalne, czy nawet nierozpuszczalne, razem z silanami powstałymi z krzemków.

Wpływ na ilość Si osadu, a tym samym na obliczany % Si krzemków i kryształów mieszanych ma nie tylko stężenie HCl użytego do roztwarzania materiału, lecz i inne czynniki. W osobnych doświadczeniach przekonano się np., że ilość lotnych związków krzemu jest większa, gdy materiał roztwarzać szybko w naczyniu otwartym, a mniejsza, gdy roztwarzać go powoli w kolbie z odprowadzaniem gazów przez płuczki. Również i rozmiary wiórów, od których zależy szybkość roztwarzania oraz grzanie się materiału przy wierceniu wiórów mogą mieć wpływ na ilość Si lotnego, podobnie jak na ilość Si osadu i Si grafitycznego. Np. anticorodal przy roztwarzaniu go w naczyniu otwartym w stężonym HCl dał Si osadu:

0,54% — blacha w kawałkach

0,49% — wióra wiercone przy silnym ogrzaniu się materiału

0,39% — wióra wiercone przy równoczesnym chłodzeniu wodą

Si grafityczny w tym samym materiale:

0,03% — blacha w kawałkach

0,06% — wióra wiercone przy silnym ogrzaniu się materiału

0,03% — wióra wiercone przy równoczesnym chłodzeniu wodą.

Wysoki % Si osadu, otrzymany w materiale wierconym przy silnym jego ogrzaniu się, można

[1]) Journal Inst. Met. 1933, tom 51, Nr 1, str. 298.

MATERIAŁ		HCl użyty do oznaczania Si „osadu"	W %% W STOSUNKU DO STOPU										
			Oznaczono Si			Na poszczególne formy Si przypada według podziału: dawnego		nowego			Inne składniki	Si „roztworu" (oznaczony)	Si „lotny" (obliczony)
			ogólny	„grafityczny"	„osadu"	„grafityczny"	„rozpuszczony"	„grafityczny"	kryształów mieszanych	krzemków			
Silumin „gąski"	w stanie dostarczenia	1 : 4	12,81	11,92	12,31	11,92	0,89	11,92	0,39	0,50	Fe = 0,17	0,24	0,26
		1 : 2			12,46				0,54	0,35		0,12	0,23
		1 : 1			12,49				0,57	0,32		0,08	0,24
		stężony			12,67				0,75	0,14		0,06	0,08
Glin blacha	w stanie dostarczenia 1/2 tw.	1 : 2	0,18	0,02	0,06	0,02	0,16	0,02	0,04	0,12	Fe = 0,29		
		stężony			0,07				0,05	0,11		0,08	0,03
	310°/20 h, studz. z piecem [1])	stężony		0,08	0,09	0,08	0,10	0,08	0,01	0,09		0,07	0,02
Al — Mn blacha	w stanie dostarczenia	1 : 2	0,18	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,18	< 0,01	< 0,01	0,18	Fe = 0,26		
		stężony			< 0,01				< 0,01	0,18	Mn = 0,51	0,15	0,03
	550°/5 h, studzony wodą	1 : 2		< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,18	< 0,01	< 0,01	0,18			
		stężony			0,02				0,02	0,16		0,12	0,04
	550°/5 h, studz. z piecem [1])	1 : 2		< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,18	< 0,01	< 0,01	0,18			
		stężony			0,03				0,03	0,15		0,12	0,03
	310°/20 h, studz. z piecem [1])	stężony		< 0,01	0,09	< 0,01	0,18	< 0,01	0,09	0,09		0,08	0,01
Alupolon blacha w stanie starzon.	w stanie dostarczenia	1 : 2	0,30	< 0,01	0,01	< 0,01	0,30	< 0,01	0,01	0,29	Fe = 0,27		
		stężony			0,06				0,06	0,24	Cu = 4,20	0,20	0,04
	550°/5 h, studzony wodą	1 : 2		< 0,01	0,01	< 0,01	0,30	< 0,01	0,01	0,29	Mn = 0,57		
		stężony			0,07				0,07	0,23	Mg = 0,58	0,21	0,02
	550°/5 h, studz. z piecem [1])	1 : 2		< 0,01	0,05	< 0,01	0,30	< 0,01	0,05	0,25			
		stężony			0,09				0,09	0,21		0,19	0,02
	310°/20 h, studz. z piecem [1])	stężony		< 0,01	0,22	< 0,01	0,30	< 0,01	0,22	0,08		0,07	0,01
Anticorodal blacha w stanie starzonym	w stanie dostarczenia	1 : 2	1,22	0,02	0,08	0,02	1,20	0,02	0,06	1,14	Fe = 0,29		
		stężony			0,36				0,34	0,86	Mn = 0,70		
	500°/3 h, studzony wodą	1 : 2		0,04	0,16	0,04	1,18	0,04	0,12	1,06	Mg = 0,70		
		stężony			0,41				0,37	0,81			
	500°/3 h, studz. z piecem [1])	1 : 2		0,24	0,50	0,24	0,98	0,24	0,26	0,72			
		stężony			0,69				0,45	0,53			
	500°/9 h, studz. z piecem [1])	1 : 2		0,29	0,55	0,29	0,93	0,29	0,26	0,67			
		stężony			0,74				0,45	0,48			
	500°/32 h, studz. z piecem [1])	1 : 4		0,30	0,48	0,30	0,92	0,30	0,18	0,74		0,44	0,30
		1 : 2			0,55				0,25	0,67			
		1 : 1			0,58				0,29	0,63		0,32	0,31
		stężony			0,82				0,52	0,40			
	550°/5 h, studz. z piecem [1])	1 : 2		0,32	0,66	0,32	0,90	0,32	0,34	0,56			
		stężony			0,81				0,49	0,41			
	stopiony i studz. z piecem [1])	1 : 2		0,50	0,87	0,50	0,72	0,50	0,37	0,35			
		stężony			1,02				0,52	0,20			
Anticorodal, pręt w st. starz. 150°/16 h, studzony na powietrzu		1 : 2	1,20	0,07	0,36	0,07	1,13	0,07	0,29	0,84			
		stężony			0,55				0,48	0,65			

[1]) Obniżenie się temperatury wynosiło ok. 3°/godzinę.

sobie tłumaczyć zmianami w materiale analogicznymi do tych, jakie zachodzą przy żarzeniu. W ten sam sposób należy sobie tłumaczyć wyższy % Si grafitycznego. Natomiast wysoki % Si osadu w blasze można sobie znów tłumaczyć powolnym roztwarzaniem, wskutek czego silany dłużej pozostają w środowisku pod wpływem działających tam czynników chemicznych. Znamienne jest, że właśnie w tym przypadku znaleziono największą ilość domyślanych siloksanów.

Z pewnego względu specjalne znaczenie mają oznaczenia Si osadu w alupolonie, bo stop ten przy roztwarzaniu go w HCl daje obfity, gąbczasty osad miedzi. Otóż celem roztworzenia tej miedzi użyto HNO_3, ale już po ustaniu reakcji w HCl i po zagotowaniu zawartości zlewki. Mimo jednak wprowadzenia środka utleniającego do cieczy, w której znajdowały się rozpuszczone związki krzemowe, ilość osadu była znikoma. Znaczyłoby to, że nie należy obawiać się zwiększenia ilości osadu wskutek utlenienia rozpuszczalnych związków krzemowych.

Reasumując można powiedzieć, że jakkolwiek dokładne oznaczenie ilości wszystkich form krzemu w stopach Al wydaje się niemożliwe, to jednak przyjmując pewien stały sposób postępowania przy oznaczaniu Si osadu[1]), można otrzymać liczby pozwalające wglądnąć nieco w przemiany poszczególnych form krzemu, zachodzące w stopach Al i zestawić je ze zmianami różnych własności tych materiałów, jak czyniono to dotychczas tylko dla Si grafitycznego. Przykładem na to może być analiza anticorodalu, pręta w stanie starzonym, który przez dodatkowe ogrzewanie 150°/16 h (tabela) został wybitnie utwardzony. Jeżeli porównać ten materiał do (pochodzącej zresztą z innego odlewu) blachy anticorodalowej, to ze względu na obróbkę termiczną można było oczekiwać liczb pośrednich pomiędzy liczbami uzyskanymi z analizy blachy w stanie dostarczenia, a blachy ogrzewanej 500°/3 h i studzonej z piecem (tabela). Wynik odpowiedział oczekiwaniom.

[1]) Sposób postępowania przy oznaczaniu Si osadu stosowany przez autorów:

0,5—10 g materiału w postaci drobnych wiórów, w dużej, wysokiej zlewce umieszczonej w wodzie zalać odrazu 20—400 cm³ HCl (1,19) 1 : 2; po ukończeniu burzliwej reakcji ograć zawartość zlewki do wrzenia i zostawić do wyklarowania się cieczy nad osadem (jeżeli stop zawiera miedź, to po rozgotowaniu roztworzyć ją przez dodatek HNO_3); osad odsączyć przez sączek trudnosączący, przemyć gorącą wodą, spalić w tyglu platynowym, stopić z $K_2CO_3 + Na_2CO_3$, rozpuścić w wodzie; roztwór odparować z 40 cm³ stężonego H_2SO_4 do ukazania się białych dymów, utrzymać w tym stanie 10—15 minut, ostudzić, rozcieńczyć wodą i odsączyć kwas krzemowy; wilgotny sączek z osadem spalić i wyprażyć silnie w tyglu platynowym, zważyć tygiel z osadem SiO_2 + zanieczyszczenia); odpędzić SiO_2 przez odparowanie z $HF + H_2SO_4$; pozostałość silnie wyprażyć i zważyć; z różnicy obu ważeń otrzymujemy ilość SiO_2, z czego obliczamy % Si „osadu".

Inż. JERZY CIECHANOWSKI
Dyrektor Państwowej Szkoły Chemiczno-Przemysłowej w Warszawie.

Kształcenie techników-chemików

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Sprawa kształcenia dla przemysłu chemicznego pracowników o poziomie średnim, których nazywać będą technikami-chemikami, wywołuje od dłuższego czasu zainteresowanie sfer przemysłowych, a ostatnio i żywą dyskusję na łamach czasopism chemicznych. Poglądy wypowiadane zarówno przez pracodawców jak i przez osoby pracujące na polu szkolnictwa zawodowego nie są zgodne. Komplikuje sprawę niejednakowe klasyfikowanie funkcyj, jakie mają pełnić technicy w przedsiębiorstwach chemicznych oraz nieuzgodnienie nomenklatury tych pracowników. Niejednokrotnie osoby zabierające głos w powyższej sprawie, posiłkując się tymi samymi określeniami: „technik", „asystent", „laborant", „mistrz" lub „majster", mają niewątpliwie na myśli zupełnie różnych pracowników. Należy więc uświadomić sobie, że określenia „technik", analogicznie jak i „inżynier" są właściwie tytułami, stwierdzającymi pewien cenzus naukowy. Natomiast nazwy: „laborant", „mistrz", czy „majster" określają rodzaj pełnionych czynności. Zakres tych czynności zależny jest znowu w dużej mierze od charakteru zakładu przemysłowego, zatrudniającego pracownika. W dużych i średnich przedsiębiorstwach lub fabrykach o skomplikowanej produkcji czynności chemików mogą być bardzo zróżniczkowane. W małych fabrykach lub przedsiębiorstwach operujących prostymi metodami produkcji zakres pracy chemika może być natomiast o wiele szerszy. Nie można więc ściśle określić zakresu czynności tych pracowników w oderwaniu od terenu ich pracy. Można natomiast zupełnie wyraźnie odróżnić w pracy chemików 2 kierunki: ruchowy i laboratoryjny. Wychodząc z powyższych założeń, należy stwierdzić, że technicy-chemicy powinni zajmować w ruchu fabrycznym stanowiska: mistrzów ewentualnie i kierowników działów, a w laboratoriach — laborantów analityków. Jako zakres

czynności mistrza czyli majstra rozumiem: nadzór nad prawidłowym przebiegiem produkcji, dozór robotników, obsługę i kontrolę bardziej skomplikowanej aparatury, umiejętność prowadzenia właściwych procesów chemicznych oraz wykonywania podręcznych analiz kontrolnych. Jako zakres czynności laboranta-analityka rozumiem: umiejętność pobrania próby i wykonywania wszelkich analiz, związanych z produkcją, na podstawie gotowych przepisów.

Na powyższy rodzaj pracy wychowanków są nastawione zresztą po większej części i szkoły chemiczne za granicą. Na podstawie dostępnych mi materiałów lub osobistych spostrzeżeń mogę podać następujące szczegóły organizacyjne szkół chemicznych w kilku państwach europejskich:

1. W Niemczech są to przeważnie tzw. „Wyższe szkoły techniczne" (nieakademickie) oparte na „Obersekundareife" tj. na podbudowie, odpowiadającej mniej więcej naszemu gimnazjum ogólnokształcącemu. Nauka w nich trwa 2½—3 lat.

2. W Czechosłowacji szkoły te oparte są na 4-ch klasach gimnazjum lub na 8-mio klasowej szkole powszechnej. Nauka trwa 3—4 lat.

3. W Austrii szkoła jest 4-ro letnia, oparta na 4-ch klasach gimnazjum lub 8-mio klasowej szkole powszechnej.

4. W Szwajcarii tzw. „Technikum" opiera się na 3-ch klasach szkoły realnej. Nauka trwa 2½—3 lat.

5. W Italii szkoły opierają się na podbudowie odpowiadającej szkole powszechnej i są pięcioletnie (łącznie z klasą przygotowawczą).

Na przykładzie tych 5-ciu państw widzimy, że szkoły chemiczne opierają się bądź na podbudowie niższej, tj. na przygotowaniu odpowiadającym szkole powszechnej, bądź na podbudowie wyższej, tj. na pewnej ilości klas gimnazjum, odpowiadającej mniej więcej ukończeniu naszego gimnazjum zreformowanego.

Co się tyczy obecnego ustroju szkół chemicznych w Polsce, funkcjonujących jeszcze na podstawie dawnej organizacji szkolnictwa, są one oparte na niższej podbudowie, a mianowicie na 7-miu oddziałach szkoły powszechnej najwyższego stopnia organizacyjnego i posiadają 4-ro letni kurs nauczania. Mamy obecnie w Polsce następujące szkoły chemiczne:

1. Państwowa Szkoła Chem.-Przem. w Warszawie, z wydziałami chemicznym i ceramicznym.

2. Wydział Chemiczny Państwowej Szkoły Przemysłowej w Krakowie.

3. Szkoła Techników - Chemików Śląskich Techniczn. Zakładów Naukowych w Katowicach.

4. Państwowa Szkoła Przemysłowa w Bydgoszczy, wydział chemiczny, oddziały: gazowniczy i cukrowniczy.

5. Szkoła Chemiczno-Garbarska w Radomiu.

6. Liceum Przemysłowo-Techniczne Żeńskie w Warszawie. Szkoła ta oparta jest wyjątkowo na wyższej podbudowie.

Należy wreszcie wymienić dwie szkoły farbiarskie, w Łodzi i Bielsku, które jednak posiadają wyraźny charakter specjalny.

Nowa organizacja szkół zawodowych, a więc i chemicznych, oparta na ustawie z dnia 11. III. 1932 r. o ustroju szkolnictwa oraz na Rozporządzeniu z dnia 21. XI. 1933 r. o organizacji szkolnictwa zawodowego, przewiduje podział szkół o kierunku chemicznym na następujące grupy: 1. garbarską, 2. farbiarsko-wykończalniczą, 3. gumową, 4. mineralną z podgrupami *a*) ceramiczno-szklarską i *b*) cementowniczo-betoniarską oraz 5. technologiczno-chemiczną. Rozporządzenie przewiduje następujące typy szkół: dla grup garbarskiej, ceramiczno-szklarskiej oraz technologiczno-chemicznej — 3 letnie licea, oparte na podbudowie gimnazjum; dalej kursy mistrzowskie i kursy specjalne o organizacji na razie bliżej nie określonej. Dla grupy gumowej przewidziane są kursy ogólne i specjalne. W grupie farbiarsko-wykończalniczej mają być: *a*) czteroletnie gimnazja, oparte na II. szczeblu programowym szkół powszechnych, *b*) trzyletnie licea i *c*) kursy.

Jak z powyższego wynika, w świetle Rozporządzenia z dnia 21. XI. 1933 r. szkoły przemysłowo-chemiczne (technologiczno-chemiczne) powinny posiadać ustrój licealny i mają być oparte na podbudowie 4 klas gimnazjum ogólnokształcącego nowego typu, podczas gdy dotychczas opierały się na podbudowie szkoły powszechnej, skutkiem czego były bardziej zbliżone do nowych szkół zawodowych typu gimnazjalnego.

Celowość takiej reformy szkół chemicznych była niejednokrotnie poddawana w wątpliwość i kwestionowana przez zainteresowane czynniki ze sfer przemysłu chemicznego. Przedstawiciele tego przemysłu wypowiadają pogląd, że zapotrzebowanie ich sprowadza się bądź do pracowników o wyższych kwalifikacjach, przeznaczonych do pracy samodzielnej lub kierowniczej, a więc do inżynierów o przygotowaniu akademickim, bądź do majstrów lub laborantów, przeznaczonych do czynności wykonawczych i posiadających dostateczne przygotowanie szkolne zarówno do pracy w laboratoriach, jak i w ruchu fabrycznym. Niejednokrotnie wypowiadanym życzeniem przemysłu było, aby średnie szkoły chemiczne dostarczały pracowników, przeznaczonych wyraźnie do pracy na posadach mistrzów, którzy by traktowali te stano-

wiska, jako naturalną granicę swych normalnych możliwości życiowych.

Jak widać przemysłowi na ogół odpowiada poziom absolwentów dzisiejszych szkół przemysłowo-chemicznych. Szkoły te jednak niestety z chwilą wprowadzenia w życie reorganizacji szkolnictwa ogólno kształcącego straciły podbudowę, na której były oparte i zawisły jak gdyby w próżni. W chwili otwierania szkoły te były oparte na 4-ch klasach gimnazjum dawnego typu lub na odpowiadających im mniej więcej programowo 7-miu oddziałach szkoły powszechnej. Obecnie natomiast do szkół chemicznych musi być przyjmowana młodzież po ukończeniu szkoły powszechnej nowego typu o znacznie niższym poziomie umysłowym, dużo gorszym przygotowaniu i w młodszym wieku. Poza obniżeniem programu szkoły powszechnej na niski poziom jej absolwentów wpływają warunki, w jakich odbywa się nauka w tej szkole, przy przepełnieniu klas (do 70 uczniów) braku nauczycieli, pomieszczeń itd. Wskutek tych okoliczności szkoła zawodowa otrzymuje kandydatów zupełnie nieodpowiednich i wszelka selekcja, przeprowadzana na podstawie egzaminu wstępnego, niewiele może tu pomóc. Jako skutek tego stanu rzeczy widzimy duży ubytek uczniów w czasie studiów w szkole zawodowej, a więc nieekonomiczność szkoły, która wydaje za mało absolwentów w stosunku do liczby przyjętych kandydatów.

Jakie są realne możliwości naprawienia obecnego stanu rzeczy? Wydaje się, że możliwe tu są dwa rozwiązania: 1. Opierając się na Rozp. z dnia 21. XI. 1933 r., zreformować szkoły przemysłowo-chemiczne, wbrew licznym głosom ostrzegawczym ze strony przemysłu, na 3-letnie szkoły licealne; 2. zachować mniej więcej dzisiejszy ustrój i poziom tych szkół, lecz uzupełnić przygotowanie kandydatów, opierając szkołę chemiczną na 7-miu oddziałach szkoły powszechnej (zamiast 6-ciu oddziałów przewidzianych, jako podbudowa szkół gimnazjalnych) i dodać jeszcze jeden, piąty rok nauczania w szkole zawodowej, przeznaczony głównie na ogólne wykształcenie ucznia. W razie zatrzymania się na pierwszej alternatywie, tj. na szkole licealnej, całkowity czas nauki jej absolwenta wynosiłby: w szkole powszechnej 6 lat, w gimnazjum ogólnokształcącym — 4 lata i w liceum chemicznym — 3 lata, razem 13 lat. W razie przyjęcia drugiej alternatywy kształcenie absolwenta szkoły chemicznej trwałoby: w szkole powszechnej — 7 lat i w szkole zawodowej 5 lat, łącznie 12 lat. W tym ostatnim wypadku otrzymujemy więc jeden rok oszczędności.

Jest oczywiste, że program 5-cio letniej szkoły chemicznej byłby obciążony dużą liczbą godzin przedmiotów ogólnokształcących, które musiałyby być przerzucone w dużym stopniu na kurs I, przygotowawczy. Procentowy stosunek liczby godzin przedmiotów ogólnokształcących do zawodowych wynosi w obecnych szkołach chemiczno-przemysłowych ok. 35%, w liceum wyniósłby ok. 20%, a w 5-cio letniej szkole chemicznej — ok. 45%.

Pod względem uprawnień w służbie wojskowej i cywilnej oraz przejścia do szkół wyższych i ewentualnych uprawnień przemysłowych, absolwenci 5-cio letnich szkół chemicznych, powinni być zrównani z absolwentami liceów. Jest to zrozumiałe i słuszne jeśli zważyć, że czasokres nauczania w szkole chemicznej, łącznie z podbudową ogólnokształcącą wynosiłby 12 lat, tj. tyle, ile w liceach ogólnokształcących i pewnych typach liceów zawodowych.

Co się tyczy samej organizacji nauki w szkole, to niezależnie od jej podbudowy i poziomu liczba tygodniowych godzin zajęć nie może przekraczać 40—42 lekcyj. Niektóre przedmioty niezawodowe muszą się znajdować w programach wszystkich kategoryj szkół ze względu na konieczność osiągnięcia pewnego ogólnego poziomu rozwoju absolwenta, sprawności fizycznej i przysposobienia wojskowego.

Co się tyczy zakresu, w jakim mają być nauczane przedmioty zawodowe, musi on wypływać z zadania, jakie ma szkoła do spełnienia. Zadaniem tym musi być danie uczniowi mocnej podbudowy z chemii nieorganicznej, organicznej i analitycznej oraz umożliwienie mu nabrania sprawności w pracy laboratoryjnej: analitycznej i do pewnego stopnia preparatywnej. Z technologii chemicznej natomiast uczeń może otrzymać jedynie skondensowane wiadomości encyklopedyczne. Poza tym musi on posiadać niezbędne wiadomości z maszynoznawstwa i elektrotechniki oraz znajomość rysunku technicznego. Nie jest wyłączona możliwość pewnej specjalizacji w poszczególnych działach technologii chemicznej, która mogłaby się odbywać w ciągu ostatniego roku nauczania. Poszczególne szkoły powinnyby otrzymać urządzenie i personal, które umożliwiłyby szersze potraktowanie pewnych działów, jak np. gazownictwo, cukrownictwo, przemysł fermentacyjny, wielki przemysł nieorganiczny lub organiczny itd. Specjalizacja taka nie powinna jednak przesłaniać właściwego celu szkoły — ogólnego, dobrego przygotowania chemicznego kandydatów, z którym mogliby sobie dać radę w dowolnym dziale produkcji chemicznej.

Niejednokrotnie spotykałem się ze zdaniem, że chemików: laborantów i ruchowców — należy kształcić w różnych szkołach i na różnych poziomach. Pragnę podkreślić, że pogląd ten wydaje mi się niesłusznym. Należy mieć na względzie, że

o przeznaczeniu chemika do tego lub innego działu pracy będą zawsze decydowały jego cechy osobiste. Inne cechy psychofizyczne muszą cechować laboranta analityka i inne mistrza-ruchowca. Cechy te nie zawsze dadzą się dostrzec dość wcześnie, a więc w początku nauki w szkole zawodowej i skutkiem tego szkoła nie ma możności skierowania zapisującego się do niej kandydata na właściwą drogę. Opieranie się na wynikach badań wstępnych psychotechnicznych również za kryterium służyć nie może, jak to wskazuje szereg poczynionych doświadczeń. Selekcja taka jest możliwa dopiero na terenie pracy i tu musi ona nastąpić. Wiadomo, że w wielu fabrykach każdy przyjęty chemik musi odbyć praktykę laboratoryjną, jako pierwszy etap swej pracy. Tu więc na miejscu pracy musi się dopiero odbywać selekcja kandydatów i skierowanie ich do tej pracy, która bardziej odpowiada uzdolnieniom lub skłonnościom poszczególnych jednostek. Z drugiej strony należy podkreślić, że jakkolwiek kształcenie mistrzów i laborantów mogłoby się nie pokrywać w szczegółach, tym nie mniej musi być bardzo do siebie zbliżone, gdyż zarówno laboranci-analitycy, jak i mistrzowie potrzebują dobrego ogólnego przygotowania chemicznego. I jedni i drudzy muszą posiadać umiejętność pracy analitycznej, i jednym i drugim muszą być znane elementy technologii chemicznej. Różnica w ich nauczaniu mogłaby głównie polegać na tym, że u laborantów byłby położony większy nacisk na analitykę chemiczną, a u mistrzów — na wiadomości z technologii i maszynoznawstwa, które laborantowi nie są potrzebne. Korzyści jakie dałyby się osiągnąć w ten sposób nie stoją jednak w żadnym stosunku do strat, jakie ponosiliby absolwenci ze względu na takie zróżniczkowanie szkolnictwa chemicznego. Miałoby się ciągle do czynienia bądź z brakiem odpowiednich kandydatów, gdyż niewątpliwie zapotrzebowanie na te obydwie kategorie pracowników nie byłoby jednakowe, bądź z nadprodukcją i okresowym bezrobociem, dobrze znanym osobom, interesującym się statystyką zapotrzebowania pracowników przez nasz przemysł. Jest poza tym zupełnie możliwe i prawdopodobne, że w braku np. kandydata ruchowca, angażowanoby laboranta lub odwrotnie, co nie mogłoby być korzystne ani dla pracodawcy, ani dla pracownika. Wydaje się więc pewnym, że racjonalne jest jedynie kształcenie chemików przygotowanych zarówno do pracy w ruchu, jak i w laboratoriach, a więc poniekąd uniwersalnych.

Opierając się na dotychczasowym doświadczeniu nawet tylko naszego szkolnictwa, można stwierdzić, że dobrze zorganizowana średnia szkoła chemiczna może dostarczać tego rodzaju pracowników, o ile będzie dysponowała odpowiednim materiałem uczniowskim. Rzecz prosta, że owocna i wydajna praca szkoły jest tylko wtedy możliwa, gdy będzie ona zaopatrzona w niezbędne środki i pomoce naukowe. Na miejscu będzie tu wspomnieć, że jedną z największych bolączek szkół zawodowych jest zupełny prawie brak podręczników w języku polskim.

Niemniej ważnym czynnikiem w kształceniu techników-chemików są pozaszkolne praktyki wakacyjne w zakładach przemysłowych. Podczas tych praktyk uczeń styka się bezpośrednio z warsztatem swej przyszłej pracy, poznaje jej warunki i wymagania, zapoznaje się praktycznie z tymi wymaganiami, które znane mu są teoretycznie ze szkoły, wreszcie poznaje robotnika. Wartość jednak praktyk wakacyjnych zależy w dużym stopniu od opieki, jaką zakład przemysłowy otoczy praktykanta. Nie powinien on być traktowany jak intruz, lecz jak przyszły współpracownik. Życzliwość i troskliwa opieka jego bezpośrednich kierowników podczas praktyki powinny zapewnić praktykantowi jak najbardziej pouczające i celowe wyzyskanie tego kilkutygodniowego okresu czasu, przeznaczonego na uzupełnienie wykształcenia poza murami szkoły.

Rzeczą Państwa i władz oświatowych przedewszystkim jest dać szkole właściwy ustrój i program oraz środki materialne, umożliwiające pracę i utrzymanie jej na właściwym poziomie. Rzeczą zainteresowanego przemysłu jest dostarczenie szkole niezbędnych wartościowych praktyk, które by istotnie mogły uzupełnić i zaokrąglić wiedzę narybku przyszłych pracowników technicznych.

Inż. EUGENIUSZ BŁASIAK

Teoretyczne podstawy termicznego otrzymywania nawozów fosforowych

(Odczyt wygłoszony dnia 3 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Kraj nasz, jak wiadomo, posiada niewielkie złoża fosforytów. Największe w okolicach Niezwisk nad Dniestrem ocenia prof. Tokarski na około 40 000 000 t. Fosforyty nasze są mało wartościowe, bo nisko procentowe. Sprawa wykorzystania tych złóż do wyrobu nawozów omawiana była wielokrotnie, jednak nie posunęła się wcale naprzód w ciągu kilkunastu lat. Prac nad przeróbką na-

szych fosforytów wykonano bardzo niewiele. Wykonano jedynie rozległe badania rolnicze nad stosowaniem fosforytów surowych.

Ze względu na niską procentowość fosforyty polskie nie nadają się do wyrobu superfosfatu. Do przerobu ich trzebaby użyć innych metod, dostosowanych do procentowości i składu chemicznego.

Istnieją dwa sposoby przeróbki, których zastosowanie do niskoprocentowych fosforytów wydaje się możliwe: 1) rozpuszczanie kwasami, 2) reakcje w wysokich temperaturach. Co do pierwszego sposobu, dadzą się przewidzieć różne możliwości teoretyczne i jest prawdopodobne, że znajdzie się sposób nadający się do przemysłowego zastosowania. Drugi sposób, przeróbki termicznej, był do niedawna dziedziną niezbadaną. W referacie niniejszym pragnę przedstawić pokrótce zdobycze najnowszych badań na tym polu. Badania te, jakkolwiek dalekie jeszcze od zakończenia, dają już dość dobry obraz stosunków panujących w dziedzinie fosforanów otrzymywanych w wysokich temperaturach. Dają one również możliwości technicznego zastosowania i uniknięcia przy tym nie prowadzących do celu sposobów. W pracach tych dużą rolę odegrało rentgenograficzne badanie budowy krystalicznej. Sposób ten pozwala na stwierdzenie budowy krystalicznej i jej rodzaju nawet w materiałach pozornie bezwartościowych, jak niektóre fosforyty i osady strącane z roztworów.

Do niedawna uważano za główny składnik fosforytów fosforan trójwapniowy. Związek ten uważano za trudnoprzyswajalny przez rośliny. Apatyt fluorowy $Ca_{10}(PO_4)F_2$ jest typem minerału fosforanowego krystalicznego i zupełnie nie przyswajalnego przez rośliny. Badaniami rentgenograficznymi stwierdzono budowę apatytową u wszystkich fosforytów, nawet tych które fluoru nie zawierają. Są wśród nich hydroksyapatyty i węglanoapatyty. Nie u wszystkich czynnik zastępujący fluor w strukturze apatytowej jest z całą pewnością stwierdzony. Apatyty stanowią wielką klasę połączeń fosforytowych, wyróżniających się specjalnym układem atomów, który jest bardzo trwały i bardzo łatwo się tworzy. Miejsce atomów fluoru mogą zajmować inne atomy lub grupy: np. Cl. OH (hydroksyapatyt), HCO_3 (węglanoapatyt). Syntetycznie Franck wytworzył apatyt cjanamidowy z grupą CN_2, a w ostatniej pracy ogłoszonej w grudniu ub. r. opisuje jeszcze inny ciekawy apatyt z węglanu sodowego (o którym będziemy mówić przy połączeniach wapniowo-sodowych). Ten sam autor uważa również za prawdopodobne istnienie apatytów zawierających tlenki glinu i żelaza.

Budowa apatytowa występuje zawsze, niezależnie od tego, że zawartość składnika apatytotwórczego w fosforytach jest najczęściej mniejsza niż teoretycznie potrzeba. O ciekawym tym zjawisku, które również zauważono przy próbach syntetycznego otrzymywania apatytów wspomnę jeszcze później.

Dokładne zbadanie różnych związków chemicznych kwasu fosforowego i przemian jakim podlegają, nastręcza wielkie trudności ze względu na wielką ilość składników, które trzeba uwzględnić i ze względu na wysokie temperatury (nieraz ponad 2000^0). Oprócz CaO i P_2O_5 uwzględnić trzeba następujące składniki występujące w fosforytach i używane do przeróbki: H_2O, CO_2, SiO_2, CaF_2, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O. Prace nad tym postępują więc powoli, jednak stwierdzono już wiele zasadniczych i ciekawych faktów. Badania te prowadzone są w ostatnich kilkunastu latach głównie w Niemczech. Niemieckie prace są systematyczne i gruntowne i zmierzają do wyjaśnienia zagadnienia od podstaw. Prace nad praktycznym rozwiązaniem termicznej przeróbki fosforytów ukazały się również w Ameryce i we Francji.

Przede wszystkim zbadany został dokładnie układ $CaO . P_2O_5$. Stwiedzono istnienie 4 związków: $CaO . P_2O_5$, $2CaO . P_2O_5$, $3CaO . P_2O_5$ i $4CaO . P_2O_5$, wszystkich zresztą znanych już od dawna. Upewniono się w każdym razie, że żadne inne związki $CaO . P_2O_5$ nie istnieją. Trzeci z tych związków, fosforan trójwapniowy uchodzi za główny składnik fosforytów i za produkt wypadający przy dodawaniu roztworów soli wapniowych do obojętnych roztworów fosforanów. Okazuje się jednak, że jest to związek trudny do otrzymania i rzadko spotykany. Osady strącane z rostworów jako $Ca_3P_2O_8$ badane promieniami Röntgena wykazują budowę apatytową nawet wtedy, gdy skład odpowiada dokładnie $Ca_3P\,O_8$. Związek ten otrzymać można jedynie na drodze termicznej. Przy strącaniu z roztworów otrzymuje się osady o różnych składach, tak że już przed 30 laty wyrażono wątpliwość w jego istnienie. Bliższe zbadanie apatytu wytrąconego z roztworów ustaliło jego skład jako $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ t. zw. hydroksyapatyt. Jest to związek bardzo trwały, traci wodę w 1 400^0 i zamienia się na mieszaninę CaO i $Ca_3P_2O_8$, która przechodzi bardzo łatwo znowu w apatyt. Wystarczy, żeby oziębianie prowadzić w zwykłym powietrzu a już w 1 100^0 pochłania wilgoć. Dziwne to zjawisko łączenia wody w tak wysokiej temperaturze nie było początkowo zauważone i dłuższy czas przyjmowano istnienie oksyapatytu $Ca_{10}(PO_4)_6O$. Badanie układu $CaO . P_2O_5$ wykazało, że połączenie takie nie istnieje i dopiero wtedy wykryto, że apatyt powstaje tylko w obecności wody.

$Ca_3P_2O_8$ nie zawierający CaO przechodzi powoli na hydroksyapatyt na zimno pod działaniem wilgoci. Kwas fosforowy, który się przy tym musi wydzielać pozostaje zaabsorbowany. Prażenie do 800^0—900^0 zamienia taki zhydrolizowany związek z powrotem na $Ca_3P_2O_8$ Słuszność tego przypuszczenia stwierdzają próby ługowania wodą osadów o składzie ściśle 3CaO i $1P_2O_5$, przy czym do roztworu przechodzi znacznie więcej P_2O_5 niż CaO.

Zdolność nawozową fosforanów nierozpuszczalnych w wodzie ocenia się według przyjętej ogólnie metody oznaczenia rozpuszczalności w kwasie cytrynowym w ściśle określonych warunkach. Ściślej biorąc metoda ta polega na oznaczaniu szybkości rozpuszczania się i dlatego używanie jej prowadziło nieraz do nieporozumień i fałszywych wniosków. Jednak zgodność między wynikami tego konwencjonalnego oznaczenia a próbami rolniczymi jest naogół duża i wyjątki rzadko się zdarzają. Wyjątki są zresztą takie, że przyswajalność przez rośliny jest czasami większa niż rozpuszczalność w kwasie cytrynowym. Przy ocenianiu wartości nawozowej różnych połączeń metodą konwencjonalną nie robi się prawdopodobnie większych błędów i w braku lepszej wszyscy badacze ją stosują.

Że metoda ta polega na oznaczeniu szybkości rozpuszczania a nie rozpuszczalności okazuje się najlepiej w przykładzie hydroksyapatytu.

Hydroksyapatyt wyżarzony, o wyraźnej budowie krystalicznej jest niewiele więcej rozpuszczalny niż apatyt mineralny fluorowy. Natomiast świeżo strącony z roztworu składa się z bardzo drobnych cząsteczek i jest dość dobrze rozpuszczalny (80%). Na tym samym zjawisku polega prawdopodobnie dość duża rozpuszczalność niektórych fosforytów.

Fosforany wapniowe mają tendencję przechodzenia w obecności wilgoci w hydroksyapatyt. $Ca_3P_2O_8$ reaguje z wodą już na zimno i po 5—7 dniach zamienia się na apatyt. Na gorąco w ok. 100^0 po 1—2 dniach. $CaHPO_4$ jest odporniejszy; działając wodą na zimno można zauważyć częściową zmianę po 4 tygodniach, na gorąco po dwu tygodniach przemiana jest całkowita. $Ca_4P_2O_9$ na zimno nie reaguje, na gorąco powoli, po kilku dniach zauważyć można powstanie małej ilości apatytu. W wysokich temperaturach, np. przy wlewaniu stopów do wody $Ca_4P_2O_9$ reaguje odrazu. $Ca_4P_2O_9$ jest składnikiem niektórych tomasyn i niejednokrotnie zauważono, że żużle chłodzone przez wlewanie do wody mają znacznie niższą rozpuszczalność niż powoli chłodzone. Zjawiska tego nie umiano wytłumaczyć. Obecnie jest niezbicie stwierdzone, że na powierzchni styku z wodą wytwarza się warstwa hydroksyapatytu.

Fosforan trójwapniowy nie jest więc ani rozpowszechniony w przyrodzie, ani też specjalnie nierozpuszczalny. Przy analizie termicznej stwierdzono istnienie dwu odmian tego związku, z punktem przemiany ok. $1\,100^0$. Odmiana β trwała w zwykłej temperaturze rozpuszcza się w kwasie cytrynowym w 50%. Forma α trwała w wysokich temperaturach daje się utrwalić przez szybkie ochłodzenie i jest dobrze rozpuszczalna w kwasie cytrynowym (90%). Mały dodatek krzemionki np. ok. 5% ułatwia utrwalenie formy α w zwykłej temperaturze bez szybkiego chłodzenia. Można więc otrzymać łatwo rozpuszczalny $Ca_3P_2O_8$ przez ogrzanie w obecności 5% SiO_2 do $1\,200^0$ i oziębienie. Trzeba oczywiście pamiętać, aby uniemożliwić utworzenie się hydroksyapatytu. Jak widzimy nie trzeba rozkładać $Ca_3P_2O_8$, aby otrzymać nawozy fosforowe jak to podają podręczniki, trzeba natomiast zniszczyć strukturę apatytową. $Ca_3P_2O_8$ przechodzi łatwo nie tylko w hydroksyapatyt, z dodatkiem fluorytu daje fluoroapatyt. Zauważono przy tym ciekawe zjawisko: wystarczy dodać mniej niż połowę obliczonej ilości CaF_2, a cały produkt nabiera własności apatytu. Poprostu wygląda to tak, jak gdyby reguła stałych stosunków wagowych nie obowiązywała ściśle w tym wypadku. Powinowactwo do fluorku jest bardzo silne: np. CaO i $Ca_3P_2O_8$ dają około 1500^0 $Ca_4P_2O_9$, w obecności 2% CaF_2 reakcja ta nie zachodzi, natomiast tworzy się apatyt. Ta silna tendencja tworzenia apatytów tłumaczy wiele niepowodzeń przy próbach otrzymywania nawozów fosforowych przez prażenie samych fosforytów lub z domieszkami.

Z fosforanów wapniowych znaczenie jako środek nawozowy ma dotychczas tylko $Ca_4P_2O_9$, stanowi bowiem składnik niektórych tomasyn.

Większe znaczenie mają dwa inne związki, krzemofosforan wapniowy i fosforan wapniowosodowy. Pierwszy jest głównym składnikiem tomasyn, drugi renaniafosfatu i wyrabianej u nas supertomasyny.

Żużle fosforowe powstające przy produkcji stali metodą Thomasa były pierwszym nawozem fosforowym, otrzymanym na drodze termicznej. Produkcja ich osiągnęła wielkie rozmiary i znaczenie ich gospodarcze było i jest jeszcze wielkie. Zagadnienia ich powstawania, składu chemicznego i jego związku z wartością nawozową były przedmiotem licznych prac. Dopiero jednak od niecałych 10 lat można ich budowę uważać za definitywnie wyjaśnioną. Głównym sładnikiem żużli fosforowych jest krzemofosforan wapniowy $5CaO \, . \, P_2O_5 \, . \, SiO_2$. W żużlach zawierających mało krzemionki występuje również $Ca_4P_2O_9$. Oba te związki zostały odkryte już przed przeszło 50 laty. Nie było jednak pewne czy nie ma tam jeszcze innych

fosforanów i jaką rolę odgrywają różne tlenki znajdujące się w żużlach, jak MgO, FeO, MnO, Al_2O_3, Fe_2O_3. Obecnie wydaje się pewne, że innych fosforanów nie ma, a tlenki tworzą odrębną fazę w postaci ich związków i kryształów mieszanych.

Układ potrójny $CaO—P_2O_5—SiO_2$ nie jest jeszcze dobrze zbadany. Badanie jego wymaga stosowania bardzo wysokich temperatur i jest tak ze względu na sposoby otrzymywania tych temperatur jak i ze względu na materiały, w których można pracować, bardzo utrudnione. Oprócz wymienionego związku $5CaO . P_2O_5 . SiO_2$ podają różni badacze jeszcze kilka innych, lecz ich istnienie i skład nie jest z całą pewnością udowodniony. Znany krzemofosforan rozpuszcza się w zupełności w kwasie cytrynowym. Topi się ok. 1750°, działaniu wody nie ulega: żużle o dostatecznej zawartości krzemionki nie tracą na rozpuszczalności przez wlewanie do wody. Dodatek fluorytu rozkłada go na apatyt i krzemian wapniowy. I znowu w tym wypadku zauważono ciekawe zjawisko, o którym już wspomniałem, mniej niż połowa ilości potrzebnej do wytworzenia apatytu wystarcza do przeprowadzenia P_2O_5 w stan nierozpuszczalny. Przy badaniach szlak z pieców martenowskich stwierdzono znów, że fluoryt nie usuwa całej rozpuszczalności. Nie podano niestety zawartości fluoru, tak że trudno ocenić czy w tym wypadku jego działanie odpowiada stosunkom stechiometrycznym.

Fosforan alkaliczno-wapniowy jako nawóz wyprodukowano w Niemczech podczas wojny pod nazwą renaniafosfatu. W literaturze i patentach różnie jego skład jest podawany, np. wspomina się dodawanie krzemianu potasowego. Według Francka głównym jego składnikiem jest obecnie $CaNaPO_4$. Ten sam uczony stwierdził również w tym produkcie istnienie innego połączenia sodowego o składzie $Ca_4Na_6 (PO_4)_4CO_3$, które nazwał renanitem. Fosforan wapniowo-sodowy łatwo otrzymać w stanie czystym ogrzewając $CaHPO_4$ i Na_2CO_2 do ok. 1 100 — 1 200°. Z $Ca_3P_2O_8$ otrzymać go można w ten sposób, przy czym obok $CaNaPO_4$ powstaje CaO. Apatyty reagują również łatwo w tych samych warunkach. Reakcja ta jest najprostszą ze wszystkich termicznych, przebiega łatwo i szybko, wymaga temperatur stosunkowo nie wysokich. Wadą jej jest użycie sody, produktu dość kosztownego. $CaNaPO_4$ jest całkowicie rozpuszczalny w kwasie cytrynowym, jest dobrym nawozem, na co wskazuje utrzymanie się renaniafosfatu na rynku od kilkunastu lat i wyniki jakie otrzymano u nas z supertomasyną.

Działanie sody na fosforany i apatyty jest reakcją prostą o ile nie ma innych domieszek i o ile produkt stygnie w atmosferze wolnej od CO_2. Produkt otrzymany działaniem sody na apatyt jest bardzo trwały, nie zmienia się przy szybkim i wolnym chłodzeniu i przy przechowywaniu. SiO_2 w małej ilości wiąże się z wolnym CaO, w większej ilości wiąże sód i pozostawia apatyt niezmieniony. W atmosferze CO_2 zachodzą inne reakcje. Ciekawe jest, że objawia się tu również tendencja tworzenia apatytu. Mianowicie przy stygnięciu produktów reakcji zawierających CaO, w atmosferze CO_2 w ok. 700° powstaje apatyt zawierający sód. Skład jego określono na $Ca_{10}(PO_4)_6 (NaCO_3)_2$. Przy reakcji sody z fosforanami wapniowymi w atmosferze CO_2 w ok. 1 200° powstaje węglanofosforan sodo-wapniowy. Najłatwiej otrzymać go jeżeli użyć sody w stosunku 1,5 Na : 1 PO_4 i produkt reakcji szybko schłodzić; przy powolnym chłodzeniu następuje rozkład z wydzieleniem $CaNaPO_4$. Ten węglanofosforan otrzymano w stanie czystym i zbadano ściśle jego skład. Wzór jego jest $Ca_4Na_6(PO_4)_4 . CO_3$ albo $4CaNaPO_4 . Na_2CO_3$. Nazwano go renanitem, ponieważ pierwszy raz jego diagram rentgenograficzny zauważono przy badaniu renaniafosfatu. Renanit sam przez się nie może mieć większego znaczenia praktycznego ze względu na jeszcze większą zawartość sodu niż $CaNaPO_4$. Przy próbach otrzymywania renanitu zauważono fakt, który może mieć znaczenie dla praktycznego zastosowania: badania rentgenograficzne wykazywały strukturę renanitową często przy mniejszej zawartości sodu i w nieobecności CO_2. Wydaje się, że struktura renanitowa ma podobnie jak apatytowa właściwość wymiany pewnych atomów i grup atomów bez większych zmian własności, przede wszystkim bez zmiany zupełnej rozpuszczalności w kwasie cytrynowym. Na może być zastąpiony przez Ca, a CO_2 przez SiO_2. Jedno z połączeń otrzymanych przy badaniu układu $CaO—P_2O_5—SiO_2$ ma diagram renanitowy. Przypuszczalny jego skład jest $16CaO . 2P_2O_5 . 5SiO_2$. Odkrywca renanitu Franck przypuszcza możliwość udziału Al_2O_3 i Fe_2O_3 w tworzeniu renanitów.

Jakież wnioski wyciągnąć możemy z omówionych badań? Przeróbka fosforytów na nawozy musi się odbywać z uwzględnieniem ich budowy apatytowej. Dalej niekonieczne jest dążenie do otrzymywania związków skomplikowanych, bo fosforan trójwapniowy w formie α jest łatwo rozpuszczalny w kwasie cytrynowym. Otrzymywanie fosforanu czterowapniowego i krzemofosforanów z fosforytów zawierających fluor nie jest możliwe, bo apatyt stanowi trwalszą formę niż te związki. Fosforany wapniowo-sodowe otrzymać można łatwo z fosforytów fluorowych, reakcji tej przeszkadza większa ilość krzemionki. Przeróbka przy pomocy sody jest jednak kosztowna. Stwierdzenie, że przyczyną nierozpuszczalności fosforytów jest

budowa apatytowa, a więc w przeważającej ilości wypadków fluor, doprowadziło do prób usuwania fluoru. Fosforyt zmieszany z piaskiem ogrzewa się do 1 400° w strumieniu pary wodnej. Fluor ulatnia się i pozostały produkt zawiera P_2O_5 w 90% i więcej rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym. Reakcję tę opatentowano w kilku krajach, o zastosowaniu technicznym jeszcze nic nie wiadomo. Fosforyty bezfluorowe dadzą się uczynić rozpuszczalnymi w prostszy sposób, nie można jednak uniknąć wysokich temperatur, bo jak wiadomo hydroksyapatyt rozkłada się dopiero w 1 400°.

LITERATURA:

H. H. Franck. Chim. et Ind. 1931. nr spec. 3 str. 422.
C. Matignion „ „ 1934. str. 1263.
J. B. Hendricks i inni. Ind. Eng. Chem. 1931. str. 1 413.
G. Trömel Z. phys. Chem. A. 1932. t. 158. str. 422,
H. Trömel i N. Möller. Z. anorg. allg. Ch. 1932. str. 227.
F. Körber i G. Trömel. Arch Eisenhüttenwesens. 1933/4. t. 7. str. 7.
H. H. Franck i współpr. Z. El, 1932. str. 158.
„ „ „ 1933. str. 959.
„ 14. Congrès de Chimie Ind. paźdz. 1934,
A. Schleede i współpr. Z. El. 1932. str. 633.
F. Körber i G. Trömel. „ „ 1932. str, 578.
D. S. Reynolds i współpr. Ind. Eng, Chem. 1934. str. 406.
G. Trömel. Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. f. Eisenforschung 1933. t. 14. str. 25.
H. Schneiderhöhn. Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. f. Eisenforschung 1928. t. 10. str. 213.
H. Schneiderhöhn. Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. f. Eisenforchung 1931. t. 13. str. 109.
R. P. Bartholomew i K. D. Jacob. Ass. off. agric. chem t. 16. str. 598.
H. H. Franck i współpr. Z. anorg. allg. Ch. 1936. t. 230. str. 1.

Zebranie dyskusyjne Sekcji Przem. Nieorg. Z. I. Ch. w sprawie krajowych surowców fosforowych

w Katowicach 12. XII. 1937 r.

Jako cel Zebrania postawiono naświetlenie w referatach oraz omówienie w dyskusji zagadnienia technicznych możliwości racjonalnego wykorzystania krajowych surowców fosforowych. Na program Zebrania złożyło się 10 półgodzinnych referatów, poza tym program przewidywał dostateczną ilość czasu na szczegółową dyskusję. Zebranie odbyło się w lokalu Stow. Inż. i Techn. woj. śląskiego. Obradom przewodniczył przez cały czas zaproszony przez Zarząd Sekcji Przem. Nieorg., Dyr Zw. Przem. Chem. Inż. E. Trepka. Zagaił Zebranie przewodn. Sekcji Inż. W. Bobrownicki witając licznie przybyłych przedstawicieli zakładów naukowych, przemysłu, instytucji badawczych oraz kolegów (ponad 100 osób) zaznaczając, iż Sekcja kontynuuje pracę rozpoczętą I Zjazdem Inż. Chemików. Obecne Zebranie jest pierwszym poświęconym zagadnieniom surowcowym, duże zainteresowanie świadczy, iż przyjęto najprawdopodobniej właściwą formę organizacyjną.

Dyr Inż. E. TREPKA
Warszawa

Produkcja krajowa i import surowców i fabrykatów fosforowych w Polsce[1])

W zakresie związków fosforu należy uznać stan produkcji w Polsce oraz obrotu z zagranicą za niezadawalający.

Surowce krajowe związków fosforu sprowadzają się do 2-ch źródeł: fosforytów krajowych oraz kości.

Fosforyty są obecnie eksploatowane w niewielkich rozmiarach. Fosforyty okręgu rachowskiego zalegają w niezbyt obfitych pokładach; wydobywane są w ilości 5—5,5 tysięcy ton rocznie. Stosowane są jako mielona mączka fosforytowa, służąca celom nawożenia lub jako domieszka do stężonych nawozów azotowych. Fosforyty okręgu niezwiskiego, zalegające w znacznie bogatszych pokładach, nie są obecnie eksploatowane. Zagadnienie fosforytów wymaga opracowania celem udostępnienia ich dla przemysłu krajowego.

Kości, których jest 90—100 tysięcy ton rocznie, są zbierane tylko w pewnym odsetku. Można ocenić ilość kości idących do przerobu przemysłowego na 15—17 tysięcy ton rocznie.

---

1) Streszczenie.

Tabela 1.
Import fosforytów i apatytów

	1934	1935	1936	I półr. 1937
	w tonach			
z Algieru . .		16 815	25 403	13 148
z Maroka fran.	28 108	7 991	17 503	14 073
z Tunisu . .		9 195	11 320	3 786
z U. S. A. .	25 810	11 007	25 393	8 207
z Z. S. S. R. .	14 185	5 092	52 134	26 310
z Egiptu . .	2 534			
Ogółem .	70 637	50 100	131 753	65 524

W kraju są wytwarzane fosforany: sodowy, wapniowy, amonowy, magnezowy i kobaltowy. Ponadto produkowane są: fosforan trójkrezylu, fosforo-mleczan wapniowy, fosforek cynku, trójchlorek fosforu, fosforo-miedź i ferrofosfor.

Importowane są: fosfor czerwony i żółty, kwas fosforowy i jego bezwodnik, chlorki i tlenochlorki fosforu, kwas glicerynofosforowy i jego sole, związki inozytofosforowe, lecytyna. Największą pozycję importu stanowią fosforany i pyrofosforany, których w roku 1936 przywieziono 233 tony za sumę 413 tys. zł.

Ponadto importowane są żużle Thomasa, których w roku 1936 przywieziono 40 832 tony za sumę zł 2 366 000.

Jeżeli chodzi o krajową produkcję nawozów fosforowych, to w roku 1936 wyprodukowano ok. 135 000 ton superfosfatu i 55 400 ton supertomasyny. Ponadto piece martinowskie G. Śląska dostarczyły kilku tysięcy ton żużli, zbliżonych składem do szlaki Thomasa.

Eksport nawozów fosforowych w 1936 r. wyniósł:

superfosfatów	16 646 ton wart.	1 703 000 zł
mączki kostnej	1 166 „ „	89 000 „
śrutu kostnego	1 507 „ „	195 000 „

Należy zauważyć, że eksport superfosfatów jest prawie wyłącznie eksportem fabryk gdańskich do Prus Wschodnich, nie ma więc wpływu na polski bilans handlowy.

Import fosforytów i apatytów w r. 1936 wyniósł 131 770 ton. Import ten ma tendencję wzrastającą, przy czym specjalnie wzrasta przywóz rosyjskiego apatytu.

Powyższe uwagi ilustrują załączone tabele.

Tabela 3.
Produkcja związków fosforu w Polsce w 1937 roku.

Fosforyty rachowskie . . .	5 000—5 500 t
Fosforyty inne krajowe . .	b. niewiele
Kwas fosforowy	ok. 3 t
Fosforany sodowe:	
a) jednozasadowy	fabr. wstrzym.
b) dwuzasadowy	ok. 240 t
c) trójzasadowy	ok. 240 t
Fosforan wapniowy do celów technicznych.	zdoln. prod. pokrywa kraj. zapotrzebow.
Fosforan amonowy	kilkaset kg
Fosforan magnezowy . . .	kilkaset kg
Fosforan kobaltowy	pokrywa kraj. zapotrzebow.
Fosforo-mleczan wapniowy rozp.	ok. 2 400 kg
Fosforan trójkrezylu	fabr. wstrzym.
Fosforek cynku	ok. 5 t
Trójchlorek fosforu. . . .	ok. 12 t
Żelazofosfor i fosforomiedź . .	—

Tabela 2.
Import produktów fosforowych.

Nr stat.	Nazwa produktu	Ilość w kg		Wartość w tys. zł	
		1936	1. I.—1. VI. 1937	1936	1. I.—1. VI. 1937
29522	Fosfor czerwony	11 600	8 805	50	27
29523	Fosfor żółty.	40 200	29 338	101	74
29830	Kwas fosforowy i jego bezwodnik	10 400	4 260	24	8
32500	Tlenko-chlorki i chlorki fosforu	14 700	5 786	45	20
36010	Kwas gliceryno-fosforowy i jego sole	500	3 762	5	30
36020	Związki inozytofosforowe	1 100	326	90	32
36030	Lecytyna	200	8 952	4	29
36040	Inne organiczne połączenia kwasu fosforowego oraz ich sole opr. osobno wymienionych	—	162	—	5
29970	Fosforany, pyrofosforany: sodowy i sodowo-amonowy	233 200	89 041	413	180

Prof. Dr TOKARSKI Julian
Lwów

Surowce fosforowe polskie[1])

Wstęp.

Jakkolwiek fosfor występuje w przyrodzie w różnych związkach w postaci przeszło setki odrębnych minerałów, techniczną wartość okazują wśród nich jedynie nieliczne. Rozwój przemysłu fosforowego oparł się wyłącznie na tych związkach, które występują w pokładach geologicznych we większych skupieniach oraz okazały zdolność do technicznej przeróbki.

Pod tym względem stały się ważnymi dwie grupy związków fosforowych: apatyty oraz t. zw. fosforyty.

Apatyty są to minerały magmowego pochodzenia. Ich występowanie w przyrodzie wiąże się ściśle ze skałami ogniowymi, w których są albo składnikiem akcesorycznym albo łączą się z nimi genetycznie we formie żył, niekiedy skupiających większe ilości wymienionego minerału.

W budowie chemicznej apatytu występują dwa główne rdzenie: fluorowy o wzorze $3\ Ca_3(PO_4)_2 . CaF_2$ oraz chlorowy o wzorze $3\ Ca_3(PO_4)_2 . CaCl_2$. Oba wymienione rdzenie wiążą się prawdopodobnie izomorfijnie tak, iż tworzą szereg o zmiennym stosunku fluoru do chloru. W apatytach czysto fluorowych występuje P_2O_5 w ilości 42,3%, zaś w czysto chlorowych w ilości 40,9%. Apatyty należą do związków w kwasach rozpuszczalnych, tworzą zawsze kryształy lub skupienia krystaliczne oraz odznaczają się względnie wysoką twardością[2]). Struktura pojedyńczych kryształów jest zbita, co staje się szczególnie ważnym dla przeróbki technicznej, wśród której odczynniki z trudnością dostają się do wnętrza kryształu.

Fosforyty tworzą grupę minerałów organicznego pochodzenia. Powstają one przy diagenezie sedymentów w ten sposób, iż zaczątkiem ich genezy jest zawsze fosfor rozkładających się resztek organicznych. Pierwszym stadium jest tu najprawdopodobniej fosforan amonowy, który rychło przechodzi w związek trudno rozpuszczalny $Ca_3(PO_4)_2$. W pewnym stadium mineralizacji wiąże się fosforan trójwapniowy z węglanem wapniowym, z siarczanem wapniowym, z fluorkiem wapniowym, z chlorkiem wapniowym a nawet z wodorotlenkiem wapniowym. W zależności od środowiska, w którym odbywa się wspomniany proces mineralizacji, chemizm powstających fosforytów formuje się różnie. Jak wykazują dotychczasowe szczegółowe analizy tych minerałów szczególnym wahaniom ulega w ich budowie $CaCO_3$ oraz CaF_2. Budowa chemiczna fosforytów organicznego pochodzenia została przez Lacroix'a ujęta w ogólną formułę t. zw. kolofanitów, uwzględniającą ich zmienność. Formuła ta brzmi:

$$x\ [Ca_3(PO_4)_2] + y\ CaCO_3 + z\ H_2O$$
$$x\ 3\ Ca_3(PO_4) . CaF_2 + y\ CaCO_3 + z\ H_2O$$

Współczynniki x, y, z są funkcją środowiska oraz wieku geologicznego. Dotychczasowe studia specjalne, przeprowadzane nad polskimi fosforytami w Instytucie Mineralogii U. J. K. we Lwowie wykazały, iż zależność wspomnianych współczynników od wieku geologicznego wyraża się w sposób charakterystyczny. Oto im starsze fosforyty, tym więcej zawierają fluorku wapniowego, mniej zaś węglanu wapniowego. Zjawia tu się zatem pewien proces, który autor określił mianem a p a t y t y z a c j i. W ten sposób zaznaczałby się w rozwoju chemicznym fosforytów pewien przebieg kołowy. Wyjściowym źródłem fosforu byłby w tym przebiegu magmowy apatyt, którego fosfor zasymilowany przez organizmy przechodziłby następnie przez stadia pośrednie typu kolofanitowego a cykl zamykałby się powrotem do apatytu.

Kolofanity jako stadia początkowe fosforytyzacji organizmów są ciałami koloidalnymi, bezpostaciowymi. Zawierają zazwyczaj z natury rzeczy, w zależności od środowiska, większe lub mniejsze ilości domieszek obcych, jak piasek, ił, substancję bitumiczną oraz niezwiązany chemicznie z nimi węglan wapniowy infiltrowany z zewnątrz. Minerały te są miękkie, często porowate, nadające się doskonale do przeróbki technicznej. W miarę postępu diagenezy (procesy apatytyzacji) stają się twardsze, bardziej zbite i krystaliczne. Zazwyczaj tworzą fosforyty mieszaninę różnorodnych składników strukturalnych oraz mineralnych. Tym tłumaczy się ich zmienność nawet w tym samym pokładzie.

Fosforyty polskie.

W Polsce występują fosforyty w licznych punktach i w różnych pokładach geologicznych. Wiadomości, jakie o nich posiadamy, są jeszcze niedostateczne a to dlatego, że nie było dotąd u nas racjonalnie i celowo zorganizowanych szczegółowych badań, obejmujących zagadnienie wszechstronnie. Ze złoży dotąd poznanych zasługują na przemysłową uwagę dwa. Są nimi obszar fosforytonośny naddniestrzański z kulminacją w Niezwiskach oraz pokłady fosforytów w okolicach Rachowa nad Wisłą.

Złoża niezwiskie.

Złoża te zostały zbadane bardzo dokładnie, zarówno geologicznie, mineralogicznie, górniczo jak i pod względem wartości przemysłowej. Szczególną uwagę poświęcono znajomości mineralogicznej, wychodząc z założenia, że im lepsza jest ta znajomość, tym większe są widoki opracowania najlepszej metody przeróbki i zastosowania praktycznego. W toku studiów ustalono, iż fosforyty naddniestrzańskie tworzą t. zw. konkrecje różnej wielkości, powstałe przez sfosforyzowanie organizmów zwierzęcych głównie gąbek. Wyodrębniona z tych fosforytów czysta substancja fosforowa w wynikach chemicznej analizy zezwoliła na obliczenie dla niej następującego wzoru ogólnego:

$$[3\ Ca_3(PO_4)_2 . Ca(F . Cl)_2] . 2\ CaCO_3$$

Jest to zatem jakby apatyt, związany z węglanem wapniowym. Procent wagowy P_2O_5 w takiej substancji wynosi teoretycznie 35,24%.

---

[1]) Referat wygłosił Dr Biskupski, adjunkt U.J.K.

[2]) W skali Mohsa stopień 5.

Konkrecje fosforytowe pojedyńcze okazują skład chemiczny zmienny i zależny od pierwotnej struktury gąbek, w których stosunek przestrzenny jamy ciała i kanalików do miąższu jest najrozmaitszy. Jama ciała i kanaliki bywają wypełnione składnikami przeważnie niefosforytowymi (margiel, piasek itp.). Lita substancja fosforytowa, uzyskana za pomocą granulowania i oczyszczania od domieszek wykazuje 24,83% P_2O_5. Jej skład chemiczny brutto przedstawia się w procentach wagowych jak następuje: SiO_2 = 9,37%, Al_2O_3 = 0,89%, Fe_2O_3 = 1,00%, CaO = = 44,15%, MgO = 0,92%, BaO = 0,69%, K_2O = 1,01%, Na_2O = 1,36%, P_2O_5 = 24,83%, SO_3 = 1,28%, S = = 0,38%, Cl = 0,21%, F = 2,05%, CO_2 = 8,00%. H_2O + + sub. org. = 3,86%. Suma = 100%. Stosując elementarne zasady obliczeń stechiometrycznych oraz analizę mikroskopową, umożliwiającą poznanie budowy mineralogicznej próbek, ustalono w materiale niezwiskim obecność następujących związków: $Ca_3(PO_4)_2$ = 47,38%, $CaCO_3$ (związany) = 12,44%, $CaCO_3$ (wolny) = 8,92%, $MgCO_3$ = 3,11%, CaF_2 = = 10,81%, $CaCl_2$ = 0,60%, $CaSO_4$ = 1,48%, $BaSO_4$ = = 0,67%, FeS_2 = 1,21%, K_2O + Na_2O + SiO_2 = = 13,38%[1]).

Mineralogicznie biorąc okazują fosforyty niezwiskie następujący skład w % mol.: Substancja fosforowa w ścisłym znaczeniu = 71,23%, wapień dolomityczny = 12,03%, anhydryt = 1,48%, baryt = 0,67%, piryt = 1,21%, substacja ilasta, zawierająca glinkę, krzemionkę, alkalia i wodę oraz piasek = 13,38%. Poznanie powyższej budowy mineralogicznej wskazuje wyraźnie drogi, umożliwiające wzbogacenie produktu w P_2O_5.

Koncentracja fosforytów.

Surowiec fosforytowy naddniestrzański występuje w dwóch formach geologicznych. W jego złożach można wyróżnić warstwę dolną i górną .Warstwa dolna przeważnie piaszczysta o średniej miąższości 122 cm zawiera średnio 13% konkrecyj 20%-owych. Warstwa górna, marglista o średniej miąższości 26 cm, zawiera 37% konkrecyj 25%-owych. Wzbogacanie fosforytów w warstwie dolnej może odbyć się przez rafowanie. Konkrecje bowiem tu zawarte są znacznie większe od ziarn piasku. Konkrecje warstwy górnej, większe od zawartych w warstwie dolnej, można z łatwością oddzielić od przeważnie marglistego spoiwa przez lasowanie złoża wodą i odpławianie. Odpowiedni aparat był już w Niezwiskach zainstalowany jako półfabryczny. Pracował on z wydajnością, wahającą w zależności od rodzaju urobku górniczego, w granicach od 53 do 96%, średnio 68% P_2O_5 w stosunku do wsadu. Niektóre ze zbadanych sztolni dały 94, 80, 96, 83, 72%. Wydajność ta jest zatem duża. W ostatecznym rezultacie odnośnych badań technicznych uzyskiwano drogą wzbogacania przy wymienionej wydajności aparatury dwojakiego rodzaju surowiec: Koncentrat wysokoprocentowy o zawartości 25% P_2O_5 (gąbki) oraz żwir fosforytowy o zawartości P_2O_5 od 13 do 24% w zależności od sztolni. Stosunek uzyskanych koncentratów wyższych do niższych był zmienny i wahał w zależności od urobku (sztolni) dla gąbek od 16 do 56%.

1) W procentach mol. bez uwzględnienia wody w substancji organicznej.

(Wszystkie szczegóły dotyczące problemu mechanicznej koncentracji fosforytów niezwiskich zawarte są w monografii pt. „Zagadnienie fosforytów niezwiskich" Kosmos A, 1931).

Uzyskany z fosforytów niezwiskich w wagonowych ilościach koncentrat fosforytowy służył do wyrobu dwóch fabrykatów, mianowicie superfosfatu oraz mączki. Fabryka Strem we Lwowie przerobiła dwa wagony koncentratu 25% na superfosfat 14½%, zaznaczając w odpowiednim ateście, iż reakcja tej przeróbki nie tylko nie nastręcza żadnych trudności lecz przeciwnie przebiega korzystnie.

Koncentrat żwirowy zmieszany i zmielony dał mączkę o zawartości 18% P_2O_5. Działanie tej mączki okazało się równe działaniu tomasyny w próbach nie tylko poletkowych lecz i na większą skalę.

Zagadnienie koncentracji fosforytów niezwiskich wśród dotychczasowych prób nie zostało jeszcze w całości rozwiązane. Dotychczasowe doświadczenia wykonane na większą skalę w Niezwiskach miały głównie na celu oczyszczenie fosforytów od jałowego złoża (piasku i marglu). Jak widać próby te dały w całej pełni rezultat pozytywny a to dzięki różnicy we własnościach fizycznych fosforytów i złoża. Pozostają jeszcze do rozwiązania dalsze próby koncentracji przy zastosowaniu innych metod. Wgląd w wyżej podaną budowę mineralogiczną koncentratu każe zwrócić przede wszystkim uwagę na węglan wapniowy obecny tu w dwojakich formach. Część tego składnika występuje w fosforytach w postaci wolnych, niezwiązanych kryształów o bardzo drobnych wymiarach, zmieszanych paragenetycznie z substancją fosforową. Ten węglan jest obecny w każdym chociażby najdrobniejszym ziarnku substancji fosforytowej. Reszta węglanu wapniowego tworzy związek chemiczny z drobiną fosforytową według wzoru, jaki podaliśmy wyżej. Uwolnić się od obu węglanów można, stosując metody bądź termiczne, bądź mechaniczne. Podjęte ostatnio próby koncentracji fosforytów w Instytucie Mineralogii i Petrografii U. J. K. doprowadziły już do uzyskania produktu blisko 30%. Obecnie są w toku próby dalszej koncentracji z dużymi widokami na uzyskanie produktu blisko 40%. Rzecz jasna, że w stosowalności wymienionych czy też innych metod dalszej koncentracji surowca niezwiskiego zadecyduje rachunek rentowności.

Zasoby fosforytów w Niezwiskach.

Fosforytonośny obszar Niezwisk był pod względem geologicznym i górniczym opracowany. Wiadomości, jakie pod tym względem o nim posiadamy, są uznane za pewne. Wśród szczegółowych studiów w tym obszarze stwierdzono obecność pokładu fosforytonośnego na przeszło 30 km² powierzchni. Na odcinku wsi Niezwisk wybrano 8 km² do badań specjalnych, wszechstronnych. W odcinku tym wybito 10 sztolni á 60 m, poddając każdy bieżący metr szczegółowemu opracowaniu. Wyniki tych badań są następujące: Zasoby surowca (konkrecyj 20%) w warstwie dolnej = 1 903 200 ton. Zasoby surowca warstwy górnej (konkrecyj 25%) = 1 847 040 ton. Całkowite zasoby kwasu fosforowego na odcinku 8 km² wynoszą 842 400 ton. Nie ulega wątpliwości, że stosunki skonstatowane na odcinku 8 km² w Niezwiskach powtarzają się w obszarach przyległych, niezbadanych przy pomocy sztolni wprawdzie, lecz na tle licznych od-

krywek występujących w jarach tamtejszych okolic. Badaniami tymi objęto obszar 30 km². Przyjąwszy analogiczne stosunki w całym obszarze, otrzyma się prawdopodobne zapasy surowca w nim zawarte równe 12 657 060 ton konkrecyj, względnie 2 843 100 ton kwasu fosforowego.

Geologiczna budowa Niezwisk i okolicy jest pod każdym względem dobrze poznana. Pokład fosforonośny leży prawie poziomo około 80 m nad poziomem rzeki. Badania górnicze stwierdziły, iż odbudowa górnicza może się odbywać tu w bardzo korzystnych warunkach, zatem jej koszt będzie minimalny a wydajność duża. W uznaniu tego stanu rzeczy sfery miarodajne, licząc się poważnie z możliwością rozwoju kopalnictwa fosforytowego w tej okolicy, zorganizowały studia terenowe nad przeprowadzeniem trasy kolejowej z Niezwisk do Korszowa pod Kołomyją (23 km). Studia te zostały ukończone, jednakże ani do budowy kolei ani do rozwoju kopalnictwa w Niezwiskach nie doszło. O tej negatywnej decyzji nie mogły jednak rozstrzygnąć ani jakość surowca niezwiskiego ani jego ilość ani też zwykłe kalkulacje na temat rentowności ew. przedsiębiorstwa.

Szczególnie ważną wydaje się możność zastosowania mączki fosforytowej z niezwiskich fosforytów. O pozytywnej wartości tego produktu są wiadomości zebrane nie tylko wśród prac komisyjnych, zorganizowanych dla wyjaśnienia zagadnienia fosforytów niezwiskich, lecz również wśród okolicznych mieszkańców. Wieśniacy najbliższej okolicy otrzymywali w pewnym okresie badań mączkę niezwiską o bardzo drobnym ziarnie celem wypróbowania praktycznej jej wartości. W tym okresie płacili w detalicznym handlu za tomasynę w Kółku Rolniczym w Horodence 36 zł za 100 kg.Równowartościową mączkę niezwiską mogli otrzymywać wówczas w tej samej ilości za 10 zł.

Obecny stan i możliwości rozwojowe kopalnictwa fosforytów.

O obecnym stanie kopalnictwa fosforytowego w Niezwiskach niewątpliwie niewiele da się powiedzieć. Po pierwszej próbnej eksploatacji, zorganizowanej przez Bank Gospodarstwa Krajowego za pośrednictwem odpowiedniego komitetu ekspertów, który zajął się szczegółowym rozwiązaniem zagadnienia, prace zostały zlikwidowane. Referentowi niewiadomo, jakie były przyczyny, które wywołały ten stan rzeczy ani też, co zamyślają posiadacze wyłączności górniczych w Niezwiskach na przyszłość. Trudno też mówić o widokach rozwoju kopalnictwa fosforytowego w obszarach naddniestrzańskich, skoro rozwój taki nie zależy wyłącznie od znajomości mineralogiczno-górniczej i przemysłowej surowca. Sądzę, iż gdyby te złoża były opracowywane z ramienia prywatnego kapitału, już dawno doszłoby do ich eksploatacji.

Złoża rachowskie.

Złoża fosforytów w Rachowie nad Wisłą były badane równolegle z niezwiskimi, jakkolwiek nie tak szczegółowo. Złoża fosforytów rachowskich różnią się od złoży niezwiskich budową geologiczną. Występują one w wymienionym obszarze w znacznej mierze na powierzchni, gdzie tworzą warstwę o średniej miąższości 40 cm. W kierunku ku południowemu wschodowi zapadają one w głąb pod warstwy młodsze. Złoża rachowskie tworzą rodzaj piasku, zawierającego konkrecje fosforytowe, czym upodabniają się do dolnej warstwy złoży niezwiskich. Konkrecje rachowskie są niżej procentowe. Po oczyszczeniu od zewnętrznego spoiwa piaszczystego wykazują średnio ok. 16% P_2O_5. Pochodzi to stąd, iż powstały one przez zlepienie drobnoziarnistego piasku substancją fosforową o analogicznej budowie chemicznej do niezwiskiej. Odbiegają one korzystniej od tych ostatnich tym, że zawierają mniej wolnego węglanu wapniowego. Wzbogacanie surowca mogłoby się tutaj odbywać metodami tymi samymi, a to ze względu na analogiczną budowę mineralną w stosunku do fosforytów niezwiskich. Separacja mechaniczna, która w Niezwiskach dała surowiec w części 25%, w części średnio 18% nie doprowadziłaby do wzbogacenia ponad 16% — chyba wyjątkowo, w razie napotkania na gniazda o mniejszej ilości piasku. Podobnie jak mączka fosforytowa z Niezwisk mączka z Rachowa była badana na swą wartość nawozową. Doprowadzono tutaj na tej podstawie nawet do przemysłowego uruchomienia kopalnictwa.

Według zasięgniętych informacji, kopalnictwo złoży rachowskich po wyeksploatowaniu doraźnym kilkudziesięciu tysięcy ton ze złoży, zalegających na powierzchni, zostało wstrzymane. Widocznie, że eksploatacja tych fosforytów niskoprocentowych sposobem górniczym nie dała widoków na zyski. Szczegółowe studia nad złożami rachowskimi, zwłaszcza wgłębnymi nie zostały według wiadomości referenta przeprowadzone. O możliwości zatem rozwoju dalszego kopalnictwa na tym obszarze niewiele da się powiedzieć.

Inne obszary.

O wartości przemysłowej innych obszarów fosforytonośnych w Polsce wiemy niewiele. Narazie są przeprowadzane studia nad budową chemiczną i mineralną fosforytów ze wszystkich znanych punktów ich występowania, a to w celach ściśle naukowych. Złożami tymi narazie przemysłowo nikt się nie zajmuje. Należą tutaj fosforyty w Grodnie, Smordwie na Wołyniu, w Górach Świętokrzyskich, w Kazimierzu nad Wisłą i w. i. Tak więc do eksploatacji przygotowany jest jedynie obszar naddniestrzański z kulminacją w Niezwiskach.

Inż. LIPCZYŃSKI Stefan
Chemiczny Instytut Badawczy
Warszawa

Możliwości wzbogacania krajowych fosforytów na drodze flotacji

Flotacyjne metody, mające tak szerokie zastosowanie w technologii wzbogacania najróżnorodniejszych surowców i odpadków, z powodzeniem rozwiązują również zagadnienie wzbogacania ubogich fosforytów.

O znaczeniu flotacji w tej dziedzinie wzbogacania może świadczyć fakt, że od r. 1925, w którym został zgłoszony pierwszy patent na flotację fosforytów[1]), od r. 1931 powstały i pracują w St. Zjednoczonych olbrzymie fabryki koncentracyjne; mianowicie zakłady na Florydzie posiadały już wówczas zdolność produkcyjną 4 500 ton na dobę.

Ogólne zapasy fosforytów w U. S. A. wynoszą 6 231 318 000 ton surowca o 55—60% $Ca_3(PO_4)_2$[2]). Mimo tak zasobnych złoży podkreślane jest tam olbrzymie znaczenie metod flotacyjnych, które przez koncentracje surowca niskoprocentowego oraz odpaków z płuczek, w niektórych wypadkach o 100% podwyższają możność wykorzystania istniejących zapasów.

Jako szczegółowy przykład można przytoczyć dane z prac biura górniczego, według których odpady z płuczek, zawierające ok. 4,5% P_2O_5 i 85% części nierozpuszczalnych, przerobiono na produkt zawierający ok. 35% P_2O_5 i 6,5% części nierozpuszczalnych przy 90% wyzyskaniu P_2O_5.

Jeszcze większe znaczenie posiadają metody flotacji fosforytu w Rosji Sowieckiej, ze względu na to, iż ani jedno złoże fosforytowe rosyjskie nie posiada surowca o takiej wartości, która by pozwalała na otrzymanie wysokogatunkowego produktu w płuczkach[3]). Wobec tego flotacji poddaje się zarówno produkty z płuczek, jak i ich odpadki.

O rozmiarach rosyjskich zakładów flotacyjnych mogą świadczyć takie cyfry jak np.: 1 500 000 ton surowca/rok, przerabianego w fabryce Kirowskiej, 140 000 ton/rok koncentratu otrzymywanego z apatytu Chybińskiego[4]). W szeregu innych złoży rosyjskich mają powstać również flotacyjne zakłady koncentracyjne.

Zasada flotacji fosforytów w krótkim zarysie przedstawia się następująco:

Fosforyty i apatyty należą do grupy minerałów posiadających duże skłonności do zwilżania się wodą; dzieje się to na skutek obecności tlenu w ich siatce krystalograficznej: mianowicie wolne wartościowości tlenu, znajdujące się na powierzchni minerału są prawdopodobnie wysycane przez polarne grupy cząsteczek wody[5]).

Konieczną wobec tego niezwilżalność produktu cennego należy tu wytworzyć sztucznie przez działanie odpowiednich czynników flotacyjnych.

[1]) Broadbridge i Edser A. P. 1 547 732.
[2]) The Amer. Fert. 78, 98 (1933).
[3]) Min. Udobr. 1935, 1 str. 120.
[4]) Min. Udobr. 2, 62 (1935).
[5]) W. Petersen. Schwimmausbereitung.

W prowadzonych nad tym zagadnieniem pracach badawczych oraz w istniejących metodach technicznych, jako czynniki flotacyjne stosowane są wysokocząsteczkowe kwasy tłuszczowe oraz ich sole, oleje parafinowe, kwasy naftenowe i ich pochodne sulfonowe.

Przez zmieszanie fosforytu z odpowiednią ilością kolektora tworzy się na minerale adsorbcyjna warstwa cząsteczek kwasu tłuszczowego (lub innego związku o charakterze kwasu lub kwaśno reagującej soli, posiadającego wielowęglowy łańcuch węglowodorowy). Jon $Ca^{\cdot\cdot}$ fosforanu wapnia łączy się chemicznie z kwasową grupą kolektora, którego łańcuch węglowodorowy, zwrócony na zewnątrz, styka się z otaczającą minerał wodą i powoduje hydrofobowy charakter powierzchni minerału. Zetknięcie minerału z pęcherzykami powietrza, istniejącymi w zawiesinie, powoduje uniesienie go na powierzchnię.

Towarzyszące fosforytom zanieczyszczenia posiadają podobną do nich budowę powierzchni i skutkiem tego, pod wpływem działania kolektora unoszone są do góry wraz z produktem cennym. Dla przeciwdziałania temu stosowane są w tych wypadkach t. zw. środki cisnące, będące z reguły substancjami o dużych własnościach hydrofilicznych (elektrolity lub koloidy). Substancje te, adsorbowane na powierzchni złoża, powodują jego zwilżanie się i pozostawanie na dnie aparatu. Jako taki środek do ciśnięcia kwarcu stosowane jest z powodzeniem szkło wodne. Działanie jego polega na wytworzeniu dookoła ziarn kwarcu koloidalnej warstwy kwasu krzemowodorowego, powstającego z roztworu szkła wodnego w obecności jakiegoś kwasu lub kwaśno reagującej soli. W wypadku, gdy ziarno kwarcu zostało już otoczone przez warstwę oleju (kolektora), szkło wodne powoduje zarysowanie się w pewnym miejscu tej otoczki i złoże staje się z powrotem hydrofilem[1]).

W krótkim przeglądzie dotychczasowych prac i patentów z dziedziny flotacji fosforytów należy wspomnieć o próbach z tego zakresu, wykonanych przez W. Luykena i E. Birbrauera[2]). Autorom chodziło o wyzyskanie i koncentrację zawierających apatyt odpadków ze wzbogacenia rudy żelaznej. Jako środki flotacyjne stosowali oni palmitynian sodowy, szkło wodne, sole kwasu olejowego. Próby rozwiązania podobnego zagadnienia ujęte są również w późniejszym szwedzkim patencie[3]). Techniczne instalacje flotacyjne istnieją przy kopalniach fosforytu na Florydzie, gdzie wzbogacaniu poddaje się niewyzyskiwane poprzednio odpadki z płuczek. Jako reagenty flotacyjne stosowane tam są: kwas

[1]) G. Gerth i W. Petersen. Metall u. Erz. 27,527 (1930).
[2]) Mill. Keiser Wilh. Inst. 10. 317 (1928).
[3]) Szwedz. pat. 82 202 z 11. III. 1933.

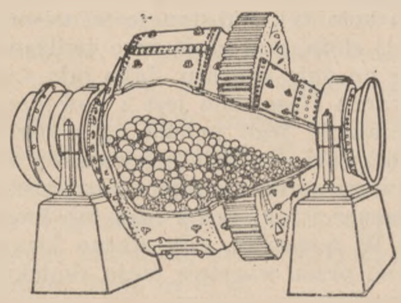
olejowy i jego sole oraz szkło wodne i soda jako środki cisnące[1]).

Wiele prac badawczych z tej dziedziny spotyka się ostatnio w publikacjach rosyjskich. Rosja jest wyjątkowo wyposażona w zasobne złoża fosforytów i apatytów, mimo to nie zaniedbywane tam są i złoża uboższe i w pracach nad możliwościami ich eksploatacji korzysta się z metod flotacyjnych. Badania prowadzone są w skali laboratoryjnej i półtechnicznej[2]) i dotyczą różnych typów występujących w Z. S. S. R. złoży fosforytowych. Poza tym istnieją, jak wspomniano wyżej, fabryczne zakłady koncentracyjne flotujące apatyty.

Wobec szerokiej skali możliwości stosowania flotacji, technologiczna jej strona jest opracowana dokładnie.

Na zasadniczą aparaturę wzbogacania przez flotację składają się łamacze, młyny, klasyfikatory i właściwe aparaty flotacyjne.

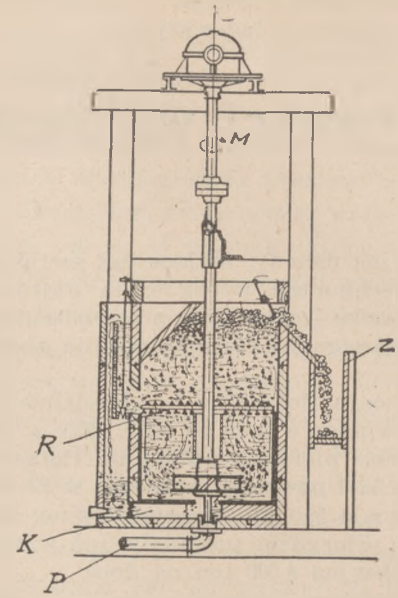
Duża pozycja przemiału w kosztach własnych flotacji (—50%)[3]), jak również znaczenie sposobu i stopnia rozdrobnienia dla przebiegu procesu, spowodowały powstanie całego szeregu młynów specjalnych, pracujących na drodze mokrej. Są to przeważnie młyny bębnowe bez sit, pracujące w zamkniętym cyklu z klasyfikatorami, umożliwiającymi zawrócenie do młyna materiału rozdrobnionego niezupełnie i usuwającymi frakcję wystarczająco rozdrobnioną w postaci zawiesiny wodnej. Odnośnie flotacyjnego przerobu fosforytów w cytowanej pracy rosyjskiej[4]), w skali półtechnicznej używano młyna Hardinge'a, sprzężonego z klasyfikatorem Dorr'a. Konstrukcja tego młyna (rys. 1.) pozwala na częściowe uniknięcie niepotrzebnego, zbyt silnego rozdrabniania ziarn rozdrobnionych. Okoliczność ta jest specjalnie ważna w wypadku mielenia fosforytów, w których minerał cenny jest niższej twardości od złoża i ulega silnemu rozdrabnianiu, co nie jest korzystne dla procesu flotacyjnego.



Rys. 1.

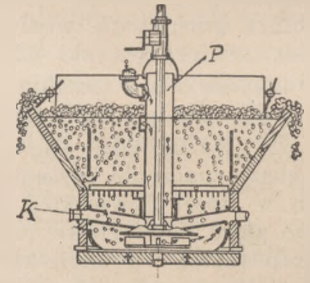
Co do stosowanych aparatów flotacyjnych, to w technicznej instalacji amerykańskiej[5]) używany jest typ „Fahrenwald", w pracach badawczych rosyjskich — aparat „M. S." (Mineral Separation).

Aparat „M. S." (Subärationtyp) (rys. 2.) jest podzielony na dwie części przy pomocy specjalnego rusztu *R*, w części dolnej aparatu zachodzi silne mieszanie mieszadłem *M*, które jednocześnie powoduje zasysanie zawiesiny wraz z powietrzem przez kanał *K*; można również wprowadzać powietrze sprężone przez przewód *P*.



Rys. 2.

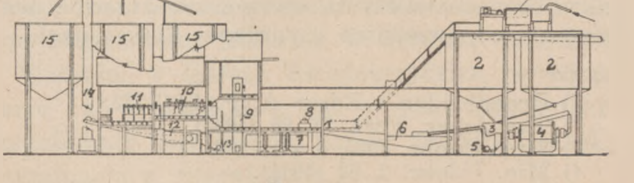
Aparat „Fahrenwald" (rys. 3.) różni się od poprzedniego sposobem wprowadzania zawiesiny. Wprowadza się ją wraz z produktem pośrednim i sprężonym powietrzem z góry, wprost na mieszadło, przez przewód *P*. Dla odprowadzania zawiesiny z sąsiednich aparatów służy przewód *K*. Aparat ten nadaje się specjalnie do flotowania minerałów cięższych i gruboziarnistych, które w aparacie „M. S." mogłyby powodować zatrzymywanie się mieszadła. W aparacie „Fahrenwald" tej obawy nie ma, gdyż mieszadło nie wykonywa pracy ssącej.



Rys. 3.

Jako przykład fabrycznej instalacji flotacyjnej podam tu krótki opis zakładu koncentracyjnego na Florydzie, przerabiającego ok. 30 ton surowca/godzinę (rys. 4.).

Instalacja ta jest mniejszą z szeregu pracujących na Florydzie i wyróżnia się prostszym schematem



Rys. 4.

[1]) Ind. Eng. Chem. 36. 811 (1934) i dalsze. 1935.
[2]) Żurn. Chem. Prom. 5. 42. (1934).
[3]) Min. Udobr. l. c.
[4]) A. Eucken, M. Jakob. D. Chemie Ingienieur t. I.
[5]) Ind. Eng. Chem. l. c.

w porównaniu z innymi. Praca jej polega na połączeniu wzbogacania przez płukanie; otrzymane tu frakcje drobne wzbogacane są przez flotację.

Surowy fosforyt wchodzi do bębnowej płuczki (1) — o średnicy otworów 12 mm; kawałki grubsze stanowią gotowy produkt, części drobniejsze przechodzą do czterech zbiorników (2), gdzie ulegają odszlamowaniu i częściowemu odwodnieniu. Stąd produkt przechodzi do grabiowego klasyfikatora „Dorr'a (3), skąd części grubsze przechodzą do młyna (4), zaś zawiesina do klasyfikatora (6), w aparacie tym zostaje usunięta reszta części tworzących szlam, produkt zaś skierowany jest do mieszalnika (7), gdzie ulega wymieszaniu z reagentami flotacyjnymi. Przy pomocy podnośnika kubełkowego (9) zawiesina po odpowiednim rozcieńczeniu wodą zostaje wprowadzona do dwóch flotacyjnych aparatów 4-o komorowych (10). Koncentraty komór pierwszych wchodzą do klasyfikatora i po odwodnieniu przechodzą elewatorem (14) do zbiorników (15). Produkty pośrednie idą na dalsze oczyszczenie do aparatów flotacyjnych (11), stamtąd również do klasyfikatora i elewatorem do zbiorników, zaopatrzonych w filtry (filter panels); odwodniony produkt ładuje się do wagonów. W instalacji tej pracują aparaty flotacyjne typu „Fahrenwald" N. 18 (objętość 0,6 m^3).

Koszt instalacji zakładu, przeliczony na tonę surowca na dobę, wynosi 60 dolarów. Koszty eksploatacji 13—16 centów na tonę. Tak niskie koszty ruchu powodowane są olbrzymim przerobem dobowym tych zakładów. W wypadku zmniejszenia przerobu, koszty te znacznie wzrastają.

W Chemicznym Instytucie Badawczym rozpoczęliśmy pracę nad flotacyjnym wzbogacaniem fosforytów niezwiskich. Próbki z którymi pracowano pochodziły z zapasów, zebranych przez Komisję do badań nad złożami fosforytów krajowych przy Muzeum Przemysłu i Techniki.

Doświadczenia nasze prowadzone są w 2 kierunkach. Po pierwsze chcemy ustalić najodpowiedniejsze warunki mielenia surowca. Wstępne próby wykazały, iż najodpowiedniejszym byłoby mielenie na mokro przy zastosowaniu jednoczesnej klasyfikacji uzyskanych zawiesin. Aparatura taka jest w stadium opracowania.

Właściwe doświadczenia flotacyjne przeprowadzamy na 1-o litrowym aparacie własnej konstrukcji; w najbliższym czasie rozpoczniemy badania na 4-o litrowym aparacie typu „M. S. Unterluft" zamówionym w firmie Humboldt w Kolonii.

Doświadczenia te mają na celu ustalenie szeregu warunków, w których proces może zajść w sposób najkorzystniejszy. Wobec dużej powszechności i różnorodności badań flotacyjnych, prace te posiadają już ustaloną swoją metodykę [1]). Według niej przeprowadzamy badania nad wyborem optimum takich czynników, jak rozdrobnienie surowca, gęstość zawiesiny, rodzaj i ilość reagentów flotacyjnych oraz czas ich działania, odczyn zawiesiny i szereg innych. Praca ta jest w toku. Dotychczas można powiedzieć, że z surowca o składzie:

18,6 %	P_2O_5
37,23%	CaO
24,7 %	SiO_2
10,29%	CO_2
1,3 %	SO_3
2,1 %	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$

można otrzymać koncentrat o zawartości:

23—26 %	P_2O_5
44,6 %	CaO
8,83%	SiO_2
9,22%	CO_2
1,42%	SO_3
2,66%	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$

Straty w odpadach wynosiły od 15—8% P_2O_5, przyczym odpady składały się głównie z krzemionki (piasku), z zawartością P_2O_5 od 11,3 do 1,6%. Zarówno odpady, jak i koncentrat, można poddać powtórnemu wzbogaceniu, przez co wydajność i stopień wzbogacania uda się prawdopodobnie powiększyć. Badania te, jak również i ustalenie kosztów procesu, będą tematem dalszej części tej pracy.

[1]) E. Mayer. Flotation. 443.

Dr ŁOBANOW Mikołaj
Warszawa

Możliwości zastosowania fosforytów krajowych w przemyśle superfosfatowym

Podstawowymi surowcami do wyrobu superfosfatów są apatyty i fosforyty. Najbardziej wartościowym surowcem są apatyty. Złoża apatytu poddane flotacji dają najbardziej skoncentrowany surowiec fosforowy. Skład chemiczny apatytów wyraża się wzorem:

$$3\ Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl, OH)_2$$

Odróżniamy wobec tego apatyty: fluorowy, chlorowy i hydroksylowy (felkeryt). Najbardziej rozpowszechnionym jest apatyt fluorowy o składzie teoretycznym:

P_2O_5	42,3%
CaO	55,5%
F	3,8%

Apatyty występujące w przyrodzie oprócz fluoru zawierają zazwyczaj nieco chloru i innych domieszek. Skład handlowego apatytu flotowanego jest następujący:

Tabela 1.

P_2O_5	41,04%	Ce_2O_3 i in.	1,05%
CaO	51,50%	SiO_2	0,50%
MgO	0,10%	K_2O	0,30%
Fe_2O_3	0,09%	Na_2O	1,01%
Al_2O_3	0,27%	F	3,20%

Skład bardzo zbliżony do teoretycznego.

Fosforytami nazywamy większe skupienia fosforanu wapnia, chociaż pierwotnie tak nazwał Werner apatyt promienisty o powierzchni nerkowatej.

Główną charakterystyką chemiczną fosforytów w odróżnieniu od apatytu jest większa lub mniejsza zawartość węglanu wapnia. Fosforyty tworzą szereg o różnym składzie jak np.:

Tabela 2.

Podolit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$
Stafelit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot CaF_2$
Grodnolit	$2Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot Ca(OH)_2$
Fosforyt niezwiski (niezwiskit)	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaCO_3 \cdot Ca(F, Cl)_2$

Ze składu fosforytów widzimy, że obok kwasu fosforowego występuje w nich w mniejszych lub większych ilościach kwas węglowy oraz fluor (chlor). Węglan wapnia wchodzi w skład cząsteczki fosforytowej (która przypuszczalnie jest związkiem kompleksowym); ponadto w niektórych fosforytach o niższej zawartości kwasu fosforowego występuje jako domieszka węglan wapnia nie związany z cząsteczką fosforytu. Trzeba zaznaczyć, że fosforytom zazwyczaj towarzyszą: glina, piasek, margiel, wapień i in., tworząc bezwartościowe złoża. Tabela 3. podaje zestawienie danych analitycznych dotyczących fosforytów krajowych i zagranicznych:

Tabela 3.

	Rachowskie[1] %	Niezwiskie ze złożem[1] %	Niezwiskie gąbki %	Belgijski Ciply[1] %	Constantine[1] %	Maroko[1] %	Pebble[1] %	Podolski %
P_2O_5	18,21	14,59	26,50	18,6	29,76	34,22	36,33	36,18
CaO	29,43	42,16	46,20	45,5	49,63	51,94	49,50	49,79
Al_2O_3	0,28	1,18	0,56	2,3	0,34	0,49	1,21	0,23
Fe_2O_3	2,35	1,03	0,91		0,17	0,12	0,69	2,50
SiO_2	38,09	17,29	7,52		4,92	1,02	5,15	3,62
CO_2	6,40	20,94	12,59	18,4	10,01	5,46	4,54	4,43
F	—	1,93	4,91	2,4	3,95	3,70	2,39	0,57

Różnica między składem chemicznym poszczególnych fosforytów występuje głównie w stosunku ilości fosforanu wapnia do węglanu wapnia. Charakterystyka dobroci fosforytów oparta jest przede wszystkim na zawartości fosforanu wapnia. Jednak pewna ilość węglanu wapnia występującego jako składnik cząsteczki fosforytowej jest pożądana, gdyż przez rozsadzanie cząsteczki pod wpływem kwasu siarkowego ułatwia przebieg reakcji. Fosforyty o małej zawartości węglanu wapnia, jak np. Pebble, reagują nieco wolniej. Zupełnie natomiast niepożądany jest węglan wapnia jako domieszka, gdyż w tym wypadku nie ma on dodatniego wpływu na przebieg reakcji, a równocześnie zużywa pewną ilość kwasu siarkowego, tworząc zupełnie bezwartościowy produkt — gips. Aczkolwiek krajowe fosforyty należą do gorszego typu fosforytów kredowych, jak np. belgijskie, o znacznej zawartości węglanu wapnia i nawet nieco wodorotlenku wapnia, nie są one gorsze od niektórych zagranicznych. W każdym razie wykorzystanie złóż fosforytów krajowych do wyrobu superfosfatu jest możliwe i pożądane.

Teraz może nieco historii dotyczącej odkrycia i prób eksploatacji krajowych złóż fosforytowych.

[1]) Wykonano w laboratorium fabryki Kijewski & Scholtze.

[2]) Koncentrat zawiera ok. 26% P_2O_5.

Nie będę poruszał sprawy fosforytów rachowskich i innych, gdyż w obecnym stanie rzeczy najpoważniejszym obszarem fosforowym jest obszar naddniestrzański (okolice Niżniowa, Niezwisk i in.).

Sprawa fosforytów naddniestrzańskich nie jest nowa. Po odkryciu tych złóż przez znanego geologa Franciszka Bieniasza w r. 1879, podejmowali próby przemysłowe Bretth i Pauli. Jednak dopiero po 35 latach sprawa stała się aktualna, a to z powodu wojny światowej i odcięcia państw centralnych od źródeł surowca. W roku 1917 rząd austriacki powołał komisję, w której pracach brał udział prof. Julian Tokarski. Zadaniem komisji było właśnie zbadanie fosforytów naddniestrzańskich.

W roku 1923 bracia Towarniccy rozpoczęli eksploatację złóż fosforytowych, jednak brak urządzeń mechanicznych, a głównie brak połączenia kolejowego (do najbliższej stacji odległość wynosi 23 km w terenie górzystym) o tyle utrudniły pracę, że próby te zostały poniechane.

Od roku 1917 badania nad tymi złożami prowadzi Prof. Dr J. Tokarski. Szczegółowe badania rozpoczęto w r. 1927; inicjatorem ich był Pan Prezydent Prof. Dr Ignacy Mościcki. Na konferencji pod przewodnictwem Pana Prezydenta w dniu 25. V. 1927 r. została powołana komisja do zbadania złóż naddniestrzańskich.

Oprócz tego również w r. 1927 przez Ministerstwo Rolnictwa powołana została komisja przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, do badania nad złożami fosforytowymi w Polsce; prace w terenie prowadził Dr A. Morawiecki, część chemiczną inż. M. Kowalski. W wyniku badań tych komisyj ustalono rozmieszczenie i zasobność złóż fosforytu w Polsce. Wyniki badań nad składem fosforytów naddniestrzańskich przedstawione są w tabeli 4.

Tabela 4.

	Koncentrat według Prof. J. Tokarskiego	Fosforyt ze złożem według Inż. M. Kowalskiego			
		Czerwona Góra		Czyhor	Przewał Franka
	%	%	%	%	%
P_2O_5	24,83	18,74	10,46	21,00	22,04
CaO	44,15	40,81	31,16	41,44	42,55
Al_2O_3	0,83	2,31	2,43	2,80	2,58
Fe_2O_3	1,00	2,31	2,43	2,80	2,58
SiO_2	9,37	21,18	39,55	19,30	18,07
CO_2	8,00	10,63	11,88	9,66	8,45
F	2,05				

Od r. 1923 krajowe fabryki superfosfatów otrzymywały liczne próbki do analizy oraz większe przesyłki wagonowe do podjęcia badań nad przydatnością fosforytów krajowych. Badania laboratoryjne oraz w skali fabrycznej przeprowadzono prawie we wszystkich krajowych fabrykach superfosfatów. Fosforyty dostarczane bądź w próbkach, bądź też w większych ilościach można podzielić na dwie grupy: 1. fosforyty wraz ze złożem (rachowskie, niezwiskie i inne), oraz 2. koncentrat (niezwiskie). Pierwsze zawierały stosunkowo nieznaczną ilość P_2O_5, wahającą się od 12—18%. Badania nad tą pierwszą grupą w poszczególnych fabrykach prowadzono w trzech kierunkach: 1. zbadano możliwość otrzymania superfosfatu całkowicie z surowca kra-

jowego; 2. stosowania fosforytów krajowych jako domieszki do fosforytów zagranicznych; 3. jako domieszki do wysoko procentowych apatytów.

Próby otrzymania superfosfatu z krajowego surowca o zawartości 12—18% P_2O_5 dały wynik, który można było przewidzieć, mianowicie otrzymany superfosfat był zbyt niskoprocentowy. Oprócz tego koszt robocizny i kwasu siarkowego (z powodu nadmiaru węglanu wapnia) był zbyt wysoki, zaś wydajność aparatury zbyt niska w stosunku do 1 kg P_2O_5 zawartego w superfosfacie. W każdym razie dzięki tym próbom otrzymano cenne wskazówki dotyczące charakterystyki krajowych fosforytów.

Podobne doświadczenie przeprowadzono w r. 1933 w fabryce Kijewski & Scholze w Warszawie. Do tego celu użyto fosforytów rachowskich o składzie:

Tabela 5.

P_2O_5	18,21%
CaO	29,43%
SiO_2	38,09%
CO_2	6,40%

Na 100 kg zmielonego fosforytu użyto 100,4 kg 50° Bé kwasu siarkowego; wydajność 170. Zawartość P_2O_5 ogólnego i rozpuszczalnego w otrzymanym superfosfatu była następująca:

Tabela 6.

	Po wyjściu z cylindra	Po 4 tygodniach
P_2O_5 ogólny	10,8%	11,2%
„ rozpuszczalny	8,7%	10,1%
„ nierozłożone	2,1%	1,1%

O dobrym przebiegu reakcji świadczy niewielka ilość P_2O_5 nierozłożonego. Doświadczenie to wskazuje, że fosforyty rachowskie reagują podobnie do innych zawierających węglan wapnia.

Ine fabryki otrzymały podobne wyniki.

Drugą grupę stanowią doświadczenia z mieszanki fosforytów krajowych i zagranicznych. Wiadomo, że fosforyt Constantine daje bardzo mocną szesnastkę, gdyż otrzymany superfosfat często zawiera P_2O_5 ponad 16%. Wobec tego fosforyt ten nadawałby się z krajowymi fosforytami. Oprócz tego fosforyt Constantine, zawierając sporo węglanu wapnia, jest podobny do fosforytów krajowych.

Doświadczenia nad mieszankami przeprowadzono w zakładach Maya w Poznaniu i Gieschego w Katowicach.

Wynik doświadczeń w Zakładach Gieschego (styczeń 1937 r.) jest następujący: fosforyt Constantine został zmieszany a następnie zmielony z dodatkiem raz 5%, a raz 6% fosforytów rachowskich. Użyte fosforyty zawierały:

Tabela 7.

	Constantine	Rachowskie
P_2O_5	29,70%	14,19%
H_2O	2,30%	5,18%

Otrzymany superfosfat po tygodniu posiadał skład chemiczny następujący:

Tabela 8.

	5%	6%
P_2O_5 ogólny	16,88—16,77	17,07—16,85
„ rozpuszczalny	16,02—15,90	15,75—16,06
„ wolny	6,1 — 5,7	6,1 — 5,3
„ niezłożony	0,86— 0,87	1,32— 0,79
H_2O	10,50—12,45	12,36—11,86

Po sześciu tygodniach nie zaszły właściwie już żadne zmiany. Wzięta średnia próbka wykazała skład:

Tabela 9 *A*.

P_2O_5 ogólny	16,80
„ rozpuszczalny	15,80
„ wolny	4,80
„ nierozłożony	1,00
H_2O	12,10

Stwierdzono normalne dojrzewanie superfosfatu. Ilość rozpuszczalnego P_2O_5 po dłuższym przechowywaniu nie zmniejsza się.

Tabela 9 *B*.
po 6—7 miesiącach

przy 5% fosforytów rachowskich	P_2O_5	15,8—16,0%
przy 6% „ „	„	15,8—15,9%

Wynik jest całkowicie dodatni. Uważam, że ilość krajowego fosforytu możnaby zwiększyć do 10—12% stosując suszenie otrzymanego superfosfatu lub też obniżając nieco zawartość rozpuszczalnego P_2O_5. Oczywiście nie jest to dużo, jednak obecna produkcja fosforytów też nie jest wystarczająca. Ilość wyprodukowanych fosforytów rachowskich jest niewielka i ma tendencję do dalszego zmniejszania się.

Wobec tego, że cena 1 kg P_2O_5 w fosforytach zagranicznych jest prawie jednakowa, jak w 30-procentowych, tak i w 35—36 procentowych, powstaje możliwość stosowania większej ilości fosforytów krajowych do mieszania z fosforytami 35—36 procentowymi. Aczkolwiek doświadczeń tego rodzaju nie robiono, jednak znając własności fosforytów krajowych można twierdzić, że 1. dodając 5—6% fosforytów krajowych możemy otrzymać 18 procentowy superfosfat, szczególnie przy suszeniu części superfosfatu; 2. stosując 20—25% możemy otrzymać 16-procentowy superfosfat.

Punktem ciężkości całej tej sprawy jest oczywiście cena krajowych surowców, szczególnie niezwiskich.

Przy rozszerzonym w ten sposób zakresie stosowania fosforytów krajowych produkcja fosforytów rachowskich byłaby całkowicie niewystarczająca. Niestety na przeszkodzie rozwojowi obszaru naddniestrzańskiego stoi brak połączenia kolejowego (który wymaga, zdaje się, bardzo dużego nakładu z powodu trudności terenowych), oraz brak kopalni odpowiednio wyposażonych w urządzenia mechaniczne i mogących dostarczyć odpowiednią ilość fosforytów.

Co się tyczy dodatku do apatytu, to zdaje mi się, że zaszło w tym wypadku nieporozumienie, polegające na tym, że zmieszano substancje o różnych własnościach reakcyjnych. Apatyt reaguje najtrudniej i przebieg reakcji jest powolniejszy. Przy normalnym rozkładzie fosforytów superfosfat dojrzewa już po tygodniu lub 10 dniach; superfosfat z apatytu dojrzewa w ciągu paru miesięcy. W ten sposób reakcja z fosforytem przebiega niezależnie obok reakcji apatytu. Zawarty w fosforytach węglan wapnia oczywiście w żaden sposób nie może wpłynąć na bieg reakcji apatytu.

Doświadczenie z mieszaniną 66% apatytu koncentrowanego i 34% fosforytów rachowskich 18% przeprowadzono w fabryce Kijewskiego & Scholtze. Analiza otrzymanego superfosfatu dała wynik następujący:

Tabela 10.

	Po wyjściu z cylindra	Po 4 tygodniach
P_2O_5 ogólny	17,44%	17,56%
„ rozpuszczalny	14,82%	15,88%
„ nierozłożony	2,62%	1,68%

Rozkład jest niedostateczny.

Należy jednak zaznaczyć, że wobec małej liczby doświadczeń sprawa ta jest jeszcze otwarta.

Trzeba dodać, że wszystkie fabryki narzekały na zbyt dużą zawartość wilgoci w fosforytach krajowych, uniemożliwiającą mielenie bez uprzedniego suszenia. W przyszłości należałoby dostarczać fosforyt bardziej suchy.

Wnioskiem z zestawienia badań nad niekoncentrowanym surowcem krajowym będzie stwierdzenie przydatności słabych fosforytów do mieszania z mocnymi fosforytami zagranicznymi.

Pozostaje jeszcze omówić sprawę krajowych koncentratów. Badań w tym kierunku, o ile mnie wiadomo, zrobiono niewiele, zdaje się, że tylko w Zakładach Strem we Lwowie przerobiono większą ilość niezwiskiego koncentratu, otrzymanego przez te zakłady dzięki uprzejmości prof. J. Tokarskiego w roku 1929 w ilości 2 wagonów. Dostarczony fosforyt posiadał skład:

Tabela 11.

P_2O_5	24,98%
$Ca_3(PO_4)_2$	54,55%
$CaCO_3$	19,77%

Otrzymany superfosfat bez suszenia wykazał skład następujący:

Tabela 12.

P_2O_5 ogólny	14,01%
„ rozpuszczalny	13,40%
„ nierozłożony	0,61%
H_2O	15,10%

Nieco wysuszony superfosfat (np. do 12% wody) zawierałby 13,9% P_2O_5 rozpuszczalnego. Zdolność reakcyjna koncentratu niezwiskiego jest bardzo dobra, gdyż zawartość nierozłożonego P_2O_5 jest poniżej 1%.

Wprowadzenie do użytku rolnego superfosfatu 14%-wego nie powinno być trudne szczególnie przy stosunkowo niewielkiej i małoznacznej zmianie odpowiedniej ustawy.

W wyniku dotychczasowych badań laboratoryjnych i fabrycznych dochodzimy do wniosku, że surowce krajowe o niższej koncentracji zawierające 12—18% P_2O_5 całkowicie nadają się jako domieszka do mocnych zagranicznych fosforytów; fosforyty zaś koncentrowane, zawierające 25—26% P_2O_5 nadają się w zupełności do wyrobu 14%-wego superfosfatu.

DYSKUSJA

Dr A. Morawiecki (Warszawa) uważa, że metoda flotacji będzie prawdopodobnie przy wydzielaniu naszych fosforytów ze złóż najstosowniejsza. Zdaniem mowcy obecnie znane zasoby krajowych fosforytów sięgają 60 mil. ton, może wprawdzie suma ta się podwyższy, i przekroczy 100 mil. ton, jednak dotychczasowe badania wskazują, że do użytku w przemyśle nie da się wykorzystać więcej jak 15—18 mil. ton ze wszystkich złóż razem. Trzeba odrzucić na dużych przestrzeniach ciągnące się złoża na północ od dolnego biegu Wisły, zalegające na dużej głębokości oraz złoża drobne jak np. grodzieńskie, w okolicy Przewłoki, Buczacza, Złotego Potoku, Sobulca, zawierające po kilkaset ton. Zostaną złoża rachowskie, niezwiskie, horodeńskie i niżniowskie. Złoża świętokrzyskie równie bogate są bliżej nieznane. Złoża zachodnio polskie na wschodniej linii od Jędrzejewa i Miechowa, również nieznane bliżej, bodaj że są najbogatsze, bo zawierają 27—30% P_2O_5. Mowca nie podziela poglądu, aby złoża niezwiskie zawierały 12 mil. ton. Obszar 8 km^2w okolicy samych Niezwisk dokładnie zbadany zawiera 3—4 mil. ton. Pozostałe odcinki tych złóż (ok. 30 km^2) są biedniejsze i zawierają ok. 6,5 mil. t. Złoża rachowskie zawierają ok. 1,4 mil. t. z tego 200 000 t. nadaje się do eksploatacji odkrywkowej, przy czym do 6 m od powierzchni ziemi można odkrywkowo wydobywać. Złóż niezwiskich odkrywkowo nie da się eksploatować. Złoża rachowskie są bogatsze w P_2O_5, spotykano wśród nich próbki 25—28%, a nawet 30% P_2O_5. Prowadzenie prac nad fosforytami polskimi jest celowe, rozłoży się ono jednak na wiele lat.

Inż. Milewski (Warszawa, prezes Zw. Inż. Chemików). Mamy nisko procentowy surowiec, który technicznie jest przerabiany za granicą, a my tego nie możemy zrobić. Dążeniem naszym musi być samowystarczalność surowcowa kraju, tak ze względów gospodarczych jak i politycznych. Nie mamy pieniędzy, nie mamy woli skoncentrowanej czy też warunków dla przeprowadzania wielu palących naprawdę pilnych zagadnień. Mowca zastanawia się jak dążyć do zastosowania nisko wartościowych fosforytów w naszym przemyśle. Tego rodzaju pytania powinny być m. i. rozważane przez Chemiczny Instytut Badawczy. Badania Instytutu muszą iść w kierunku jak najściślejszego współdziałania z życiem. Tego rodzaju zagadnienie wymaga prac zbiorowych, podczas gdy u nas albo nie podejmuje się ich wcale, albo w wyjątkowych wypadkach są dziełem dzielnych jednostek, jak to miało miejsce z pirytem, albo sporadycznie podejmowane rozpraszają się. Gdyby wszystkie fachowe i powołane do tego czynniki w oparciu o organizacje inżynierskie skoncentrowały się razem, gdyby w sprawach surowcowych była jedna rozumna myśl, gdyby podporządkowane jej były badania naukowe i techniczne, zmobilizowanie środków finansowych państwowych i prywatnych, to sprawa fosforytów mogłaby być należycie postawiona i rozwiązana. Tego rodzaju rzeczy za granicą się robi. Mowca uważa obecne zebranie za poważny krok naprzód w rozwiązywaniu problemów surowcowych, dziękuje za zorganizowanie zebrania, które stanowić może organizacyjny wzór dla bardzo pożytecznego rozpatrywania innych podobnych zagadnień.

Dyr Inż. Schaetzel (Chorzów Z. F. Z. A.) zgodny jest z inż. Milewskim, iż zaniedbanie dalszych fosforytów jest wynikiem braku odpowiedniej organizacji, dalszym powodem są cechy złóż i względy kalkulacyjne. Gorączka fosforytowa na terenie rachow-

skim w latach 1929—1930 nie miała cech racjonalnej eksploatacji. Pod względem technicznym była ona przeważnie fatalna i doprowadziła do zniszczenia wielkich przestrzeni mimo, że położenie złóż rachowskich, zaleganie i możność wydobycia są korzystniejsze aniżeli złóż niezwiskich i wymagają mniejszych inwestycji. Pod względem finansowym doprowadziła do zniechęcenia i ruiny wielu ludzi. Złoża niezwiskie leżą daleko od miejsc przeróbki i środków komunikacji. Złoża te leżą w pustkowiu, wymagają metod górniczych oraz budowy 36 km linii kolejowej, co wymaga wkładu 6—7,5 mil złotych. Amortyzacja tego kapitału obciążyłaby niewspółmiernie kalkulację produkcyjną fosforytów niezwiskich. Kalkulacja przy zastosowaniu fosforytów rachowskich przedstawia się następująco: Mączka rachowska kosztuje ok. 1,4 zł za jednostkę $Ca_3(PO_4)_2$. W fosforytach amerykańskich koszt wspomnianej jednostki wynosi ok. 0,95 zł, w marokańskich ok. 0,8 zł (mają one postać rozdrobnioną jak gruby piasek). Korzystniej przedstawia się kalkulacja fosforytu rachowskiego przy mieleniu w fabryce. Przyjmując bardzo niską cenę z okresu lat 1933 i 1934 — 14,0 zł za tonę loco Chorzów oraz koszt przemiału 0,15 zł na jednostkę, otrzymamy cenę 0,78 za jednostkę $Ca_3(PO_4)_2$. Zdaniem mowcy trzeba szukać drogi do potanienia eksploatacji.

Dyr Inż Z. Roehr (W. Hajduki, Wspólnota Interesów) zauważa, iż nie należy się sugerować złymi warunkami zalegania złóż krajowych. Próby dotychczasowe, technicznie prymitywne nie mogą być miarodajne dla oceny rentowności poważnej eksploatacji. W Niemczech obecnie usuwa się na odkrywkach nawet twardy nakład mechanicznie po cenie ok. 20 gr za 1 m³. Główną trudność dla prywatnej inicjatywy górniczej widzi mowca w wyłączeniu pewnych obszarów z ram gospodarki prywatnej oraz w tym, że ok. 80% wysiłku przedsiębiorcy idzie na pokonywanie utrudnień administracyjnych. Zdaniem mowcy, sprawę racjonalnej eksploatacji polskich fosforytów może ruszyć z miejsca albo Państwo, albo zbiorowy wysiłek zainteresowanego przemysłu.

Inż. Czarnecki (Kielce P. W. P.) mówi o złożach rachowskich i ilżeckich. Fosforyty tamtejsze są łatwe do eksploatacji, nadają się do eksploatacji odkrywkowej zalegając maksimum do 4 m od powierzchni ziemi. Obecnie kalkulują się one z zyskiem po cenie 6—7 zł za tonę loco kopalnia.

Dr Biskupski (Lwów U. J. K.) komunikuje, iż kosztorys eksploatacji fosforytów niezwiskich podaje prof. Tokarski w pracy pt. „Zagadnienie fosforytów niezwiskich", Kosmos A. 1931. Dane odnośnie zapasów złóż zostały podane na podstawie prac prof. Nowaka z U. J. K.

Inż. Zaleski (Warszawa, Chemiczny Instytut Badawczy) w odpowiedzi inż. Milewskiemu wyjaśnia zakres działania Chem. Inst. Badawczego, poza tym porusza kwestię fluoru, który wykorzystany jest u nas tylko częściowo i w sposób niezupełnie ekonomiczny. Z chwilą realizacji krajowego przemysłu aluminiowego, zapotrzebowanie na związki fluorowe przerachowane na fluor wyniesie ok. 80 t rocznie.

Inż. Bobrownicki (Chorzów, Z. F. Z. A.) zapytuje Dr Łobanowa czym się tłumaczy duża zawartość nierozpuszczalnego P_2O_5 w otrzymanych superfosfatach, czy były robione próby roztwarzania kwasem fosforowym oraz z jakimi wynikami.

Dr Łobanow: Zawartość nierozp. P_2O_5 nie przekracza 1%, naogół była poniżej 0,8—0,6%.

Inż. Giziński (W. Hajduki, Związek Koksowni). Jako przyczynę wstrzymania produkcji fosforanu trójkrezylu podał referent brak krajowej produkcji ortokrezolu. Mowca wyjaśnia, iż w r. 1928 fabryka Związku Koksowni wyprodukowała 10 t ortokrezolu, który głównie wyeksportowano do Francji. Małych ilości wytwarzać się nie opłaca. Produkcję powyżej 2—3 t wspomniana fabryka może podjąć.

Inż. Milewski uważa, iż nie brak ortokrezolu lecz inne przyczyny spowodowały wstrzymanie produkcji fosforanu trójkrezylu, używanego głównie do uplastyczniania lakierów.

Inż. Z. BUDREWICZ
Warszawa.

Możliwości produkcji fosforu i kwasu fosforowego z surowców krajowych

(Referat nie został nadesłany, podajemy fragmenty dyskusji dotyczące spraw ciekawszych o znaczeniu ogólnym).

D Y S K U S J A

Inż. Ukrzyski (Poznań, R. May) omawia przeróbkę krajowych fosforytów na drodze mokrej i termicznej, zaznacza, że na pierwszym miejscu postawić należy opłacalność przeróbki. Ze względu na niską procentowość fosforytów krajowych transport kolejowy kosztuje dużo w stosunku do ich wartości, fosforyty wymagają dużo siły przy mieleniu, zużywają dużo kwasu siarkowego, dają niezbyt stężone kwasy fosforowe 15—20%-owe. Przy produkcji superfosfatu podwójnego glin i żelazo będą przeszkadzać, nasuwa się również pytanie, czy wytworzony kwas fosforowy zużyć do dalszej przeróbki krajowych czy zagranicznych fosforytów. Opłacalność można by orzec jedynie na podstawie prób. Dla otrzymania fosforu elementarnego na drodze elektrotermicznej trzeba zużyć 18—20 kWh, wymagana jest więc bardzo tania energia.

Inż. Lemańczyk (Sosnowiec, Radocha). Otrzymywanie fosforu było u nas przedmiotem zainteresowania przemysłu, opłaca się ono przy 20 t miesięcz-

nej produkcji. Surowiec do przeróbki elektrotermicznej powinien być jak najwyżej procentowy. Przy niskim % P_2O_5 są duże straty w szlace. Ważne są fizyczne własności surowca. Powinien on posiadać ziarno o średn. 5—20 mm. Drobniejszy np. flotowany trzeba brykietować, grubszy łamać. W Ameryce stosuje się brykietowanie. Z krajowych surowców najlepszy jest śrut kostny. Ziarna poniżej 5 mm są porywane z pieca (ok. 20%). Maksymalny dotychczasowy import polski wynosi ok. 80 t fosforu, ok. 17 t kwasu fosforowego i jego bezwodnika, ok. 19 t tlenku i tlenochlorku fosforu, co daje łącznie ok. 100 t fosforu rocznie. Produkcja więc krajowa bez specjalnej ochrony opłacać się nie może.

Inż. Owsiany (Poznań) uważa, że stosowanie mączki fosforytowej jako nawozu jest szkodliwe gospodarczo z powodu za małej rozpuszczalności P_2O_5. Mowca zwraca uwagę na pat. nr 10694, który otrzymał w r. 1932 na metodę wytwarzania nowego nawozu t. zw. tomasówki potasowej. Polega on na działaniu kwasu siarkowego na mieszaninę fosforytu z sylwinitem. Produkt zawiera ogólnego P_2O_5 11,5%, P_2O_5 rozp. w kwasie cytryn. 9,26% (co stanowi ok. 80% całkowitego), K_2O 7,5%, CaO (w formie $CaCl_2$) 12,46%. Po pół roku ilość rozp. P_2O_5 wzrasta do 85% całkowitego P_2O_5. Wlkp. Izba Rolnicza uznała nawóz za skuteczny. Zdaniem mowcy konkurencyjny charakter jego metody dla superfosfatu był przeszkodą w realizacji technicznej.

Dr Likiernik (Sosnowiec). Otrzymywanie kwasu fosforowego na drodze mokrej wymaga bardzo ścisłej kalkulacji i dlatego używa się najwyżej procentowych fosforytów. Ważną jest ich czystość przy przeróbce na kwas idący do fabrykacji fosforu dwuamonowego dla drożdżarstwa. Metoda Dorra otrzymywania H_3PO_4 wychodzi z użycia ze względu na duże ilości ługów. Korzystniejsza jest metoda Nordengrena z rozkładem kwasem siarkowym pod ciśnieniem, powstający półwodzian $CaSO_4$ daje się łatwiej odfiltrować aniżeli gips. Metoda Lilienrotha otrzymywania P_2O_5 i wodoru nie robi postępów z tego powodu, iż zanieczyszczony wodór nie nadaje się do syntezy amoniaku zatruwając katalizator. Instalacja na tej zasadzie pracuje w Pirenejach. Metoda Matignona otrzymywania fosforanu potasu z fosforu i soli potasowych na drodze termicznej mimo prób robionych m. i. przez Claude'a nie dała pozytywnych rezultatów. Tworzące się K_2CO_3 i K_2O powodują w pewnych warunkach wybuchy; łapanie ulatującego fosforu jest bardzo kłopotliwe.

Inż. Hozer (Skarżysko-Kamienna, Wytw. Węgla Akt.) zwraca uwagę, iż niezależnie od zagadnień nawozowych podjąć należy koniecznie produkcję fosforu ze względu na obronę kraju.

Inż. Z. BUDREWICZ
Warszawa.

Możliwości rozwoju krajowej produkcji mączki kostnej

(Referat nie został nadesłany, podajemy fragmenty dyskusji dotyczące spraw ciekawszych o znaczeniu ogólnym).

DYSKUSJA

Dyr Dr Landau (Warszawa, Strem). W Polsce wykorzystanie kości dochodzi do 20%, w Niemczech w roku 1936 wyniosło 25%. Ciekawe jest podane przez referenta oszacowanie ogólnej ilości kości (132 000 t) na podstawie uboju.

Dyr Inż. Ginsberg (Warszawa, Strem) zauważa, iż zbiórka kości u nas jest niedostateczna i gatunkowo nieracjonalna. Pod tym względem dzieje się u nas znacznie gorzej inż gdzieindziej. Żądana przez referenta selekcja gatunków kości, to narazie „pium desiderium", bo mimo fatalnych dostaw fabryki mając zapewniony zbyt na każdą ilość przetworów kostnych, muszą kupować wszystko. Zbiórka u nas powinna być jeszcze bardziej popierana i propagowana, artykuły bowiem otrzymane z kości mają bardzo wielkie gospodarcze znaczenie i po pokryciu całkowitym zapotrzebowania wewnętrznego mogą być, a niektóre są już eksportowane. Wywóz wzrasta, w roku bieżącym wywiezie się ok. 200 ton kleju kostnego. Produkcja tłuszczu kostnego jest jeszcze za mała i musimy go przywozić. Trzeba zaznaczyć, iż wielką przysługę w zbiórce kości oddaje wojsko, oddając do przerobu wszystkie kości, którymi dysponuje, w ostatnich czasach została rozpoczęta organizacja zbiórki przez młodzież szkolną. Możliwości przetwórcze w kraju wynoszą 35 000 t kości rocznie, obecnie przerabia się 15 000 t.

Dyr Inż. Schaetzel (Chorzów Z. F. Z. A.) zwraca uwagę na marnotrawstwo cennych odpadków u nas, co stanowi jeden z najdonioślejszych problemów gospodarczych. Mowca zwraca uwagę, iż w Niemczech troskę o odpadki doprowadza się wprost do absurdu. U nas do takich wyników jak tam dojść nie można, możnaby jednak wiele poprawić, szczególnie drogą propagandy i pouczania ludności. Mowca proponuje uchwalenie odpowiednich rezolucyj.

Dyr Dr Landau proponuje skierowanie się z apelem do władz o zakaz eksportu kości, który ma pobudki czysto egoistyczne i jest gospodarczo szkodliwy.

Inż. Budrewicz podtrzymuje twierdzenie wypowiedziane w referacie, iż zbiórka kości jest źle postawiona, zdaniem jego z dyspouowanych rocznie 132 000 t kości przerabia się 17 000 t, co jest stanowczo za mało. Mowca twierdzi, że na terenie powiatu garwolińskiego zorganizował zbiórkę, uzyskując 50% całej ilości kości; zdaniem jego, przeszkodą w fachowej zbiórce jest to, iż znajduje się ona przeważnie w niewłaściwych rękach.

Inż. STEFAN LIPCZYŃSKI
Chemiczny Instytut Badawczy
Warszawa.

Możliwości zastosowania fosforytów krajowych przy przeróbce termicznej

Termiczna przeróbka fosforytów na sztuczne nawozy, lub czyste związki fosforowe, mimo kosztów uzyskania koniecznych tu wysokich temperatur i trudności aparaturowych, znajduje zastosowanie w przemyśle. Metody idą tutaj w dwóch kierunkach: Po pierwsze w kierunku otrzymywania fosforu na drodze redukcji fosforanu wapniowego z fosforytów przy pomocy węgla, wobec krzemionki; proces przebiega w piecu elektrycznym, oddestylowany fosfor utlenia się do P_2O_5 i rozpuszcza w wodzie na kwas fosforowy.

Drugim kierunkiem jest otrzymywanie wprost nawozu fosforowego przez prażenie fosforytów w specjalnych warunkach. Procesy te są właśnie tematem niniejszego referatu. Polegają one na takiej przemianie zawartego w fosforycie fosforanu trójwapniowego, że w wyniku otrzymuje się produkt, zawierający P_2O_5 w postaci rozpuszczalnej w rozcieńczonym kwasie cytrynowym. Rozpuszczalność ta jest dotychczas miarą przyswajalności sztucznego nawozu tego typu, warunki jej oznaczania ściśle są ustalone (metoda konwencjonalna analizy tomasyny). Postać fosforanu wapnia nie rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna zaś poza kwasem cytrynowym również i w cytrynianie amonowym oraz rozcieńczonych kwasach szczawiowym i winowym znajduje się w tomasynie i określona jest tam, jako krzemofosforan wapniowy (silikokarnotyt). W innych rodzajach termicznych nawozów fosforowych, jak np. w renaniafosfacie składnik ten występuje jako fosforan wapniowo-alkaliczny (renanit) w mieszaninie z krzemianem wapnia. Prace nad ustaleniem budowy tych związków i warunków ich powstawania, prowadzone są przez wielu badaczy[1]), przy zastosowaniu między innymi metod rentgenograficznych.

Nowe metody termiczne, nie stosujące dodatków alkalicznych, kładące natomiast nacisk na wysoką temperaturę procesu i działanie pary wodnej, tłumaczą wzrost rozpuszczalności fosforytu powstawaniem specjalnej krystalograficznej postaci fosforanu trójwapniowego (t. zw. postać α $Ca_3(PO_4)_2$ oraz silikokarnotyt 5 CaO P_2O_5 SiO_2). Badanie laboratoryjne, zachodzących tu procesów prowadził między innymi zespół badaczy laboratorium waszyngtońskiego „Bureau of Chemistry and Soils[2]). Autorzy ci twierdzą, że przyczyną niskiej cytrynianowej rozpuszczalności fosforytów jest obecność w nich substancji fosforowej w postaci trudnorozpuszczalnego połączenia z fluorem. W miarę usuwania fluoru z fosforytów, cytrynianowa rozpuszczalność wzrastała i dochodziła do powyżej 90% ogólnego P_2O_5 przy prawie całkowitym usunięciu F. Usuwanie fluoru przeprowadzano przez ogrzewanie do 1400° odpowiednio rozdrobnionego fosforytu, zawierającego pewne określone ilości SiO_2 i przepuszczanie nad nim pary wodnej. Podobne metody opatentowane zostały przez Bayerische Stickstoff Werke[1]) oraz Kali-Chemie[2]).

Fosforyty polskie, jako uboższe, zanieczyszczone w dużym stopniu krzemionką i węglanem wapnia nie są surowcem dogodnym do przerobu na drodze kwaśnej, mogą się natomiast nadawać do produkcji nawozu termicznego. W Chemicznym Instytucie Badawczym przeprowadzono laboratoryjne próby nad przydatnością do tych celów fosforytów niezwiskich, a przeróbką innych fosforytów na tej drodze zajmowały się Z. F. Z. A. Próbki fosforytów niezwiskich, z którymi pracowano posiadały skład następujący:

P_2O_5	—	20,8%
SiO_2	—	20,4 „
CO_2	—	10,8 „
CaO	—	40,2 „
SO_3	—	1,0 „
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	—	2,2 „

poza tym drobne ilości wilgoci i ciał organicznych.

Przeciętne zawartości kwasu fosforowego w surowcu niezwiskim są niższe, jednak jak wskazały badania Prof. Tokarskiego[3]) surowiec ten można mechanicznie wzbogacić do ok. 25%. Nasze badania wykazały również możliwości jego wzbogacania na drodze flotacji.

Rozpuszczalność w 2%-owym kwasie cytrynowym wynosiła dla tych fosforytów od 2,3—3,2% w zależności od rozdrobnienia próbek.

Dane z literatury[4]) oraz wstępne nasze doświadczenia wykazały, że stopień przemiany fosforanu w fosforycie w postać rozpuszczalną zależy od takich czynników, jak:

1. temperatura procesu
2. rozdrobnienie surowca
3. czas ogrzewania
4. sposób studzenia
5. ilość wprowadzanej pary wodnej
6. grubość warstwy poddawanej procesowi
7. wpływ dodatków do fosforytów.

Wybranie optymalnych warunków procesu przy tej ilości zmiennych związane jest z koniecznością wykonania znacznej liczby doświadczeń, w których systematycznie podlegałyby zmianom poszczególne czynniki dla ustalenia optimum ich wpływu. Według tej metodyki prowadzone były badania w naszej pracy.

Doświadczenia prowadzono w aparaturze, składającej się z piecyka silitowego, w którym umiesz-

---

[1]) M. A. Bredig, H. H. Franck, H. Füldner, Z. Elektroch. 38,148 (1932). 39, 959 (1933), G. Trommel Z. physik Chem. A. 158,422 (1932); H. H. Franck M. A. Bredig, R. Franck. Z. anorg. allgem. chem. 230, l, (1936).

[2]) D. S. Reynolds, K. O. Jakob. L. F. Rader i inni Ind. Eng. Chem. lata 1934 i 1936.

[1]) Pat. ang. 418788.
[2]) Pat. polski 22616.
[3]) Kosmos ser. A. (1931).
[4]) Ind. Eng. Chem. l. c.

czona była rura z masy Pitagorasa. W niej poddawano prażeniu próbki fosforytu umieszczone na platynowej łódeczce. Podczas procesu przepuszczano nad próbką parę wodną, przegrzewaną w specjalnym przegrzewaczu. Efekt procesu poznawano z rozpuszczalności P_2O_5 w kwasie cytrynowym, którą oznaczano wg metody konwencjonalnej analizy tomasyny. Stosunek P_2O_5 rozpuszczalnego do P_2O_5 całkowitego wyliczano, oznaczając w każdym doświadczeniu stratę próbki na wadze przyjmując, że ogólna ilość P_2O_5 nie ulega zmianie.

Według tej metodyki zbadano dla procesu termicznej przeróbki fosforytów bez dodatków warunki temperatury, rozdrobnienia, szybkości studzenia innych; w najkorzystniejszych warunkach uzyskano produkt zawierający 15,45% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2%-towym kwasie cytrynowym, co stanowi 63% P_2O_5 ogólnego. Wynik ten był dość niski w porównaniu z rezultatami prac wspomnianych już autorów amerykańskich. Dla podwyższenia wyniku przeprowadzono próby mieszania fosforytu z solą kuchenną[1]), gipsem[2]) i węglem. Korzystne wyniki uzyskano przy stosowaniu dwóch pierwszych dodatków. I tak przy stosowaniu dodatku NaCl uzyskano produkt zawierający 23% P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym, co po uwzględnieniu strat przez prażenie stanowi 92% P_2O_5 całkowitego. Dodając do fosforytu gips, otrzymano produkt zawierający 18% P_2O_5 rozpuszczalnego (80% P_2O_5 całkowitego). Wyższość gatunkowa produktu pierwszego związana była z niedogodnościami procesu jego otrzymania, mianowicie gazy odlotowe wywołały silną korozję aparatury (kwarcu i masy Pitagorasa), sam materiał, będąc w stanie stopionym również działał korodująco. W próbkach z dodatkiem gipsu sprawa ta przedstawiała się korzystniej, mianowicie badania korozji różnych krajowych materiałów ogniotrwałych wykazały dość dużą ich odporność na działanie odlotowych gazów. Sam produkt podczas procesu nie ulegał stapianiu, a jedynie spiekaniu wobec czego odpadała obawa korozji przez prażony materiał.

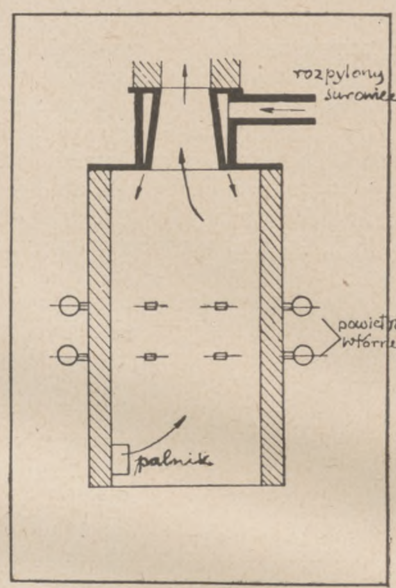
Wypróbowanie własności nawozowych otrzymanego produktu, jak również rozwiązanie sprawy aparatury technicznej mogłoby mieć miejsce po przeprowadzeniu odpowiednich prób półtechnicznych. Próby takie potanowiono wykonać po uzyskaniu wyników z pracy nad flotowaniem fosforytów; poddanoby wówczas przeróbce surowiec bogatszy w P_2O_5.

Aczkolwiek w światowej literaturze patentowej istnieją liczne opisy metod termicznej przeróbki fosforytów, stosujących działanie pary wodnej, to jednak nie znaleziono wyraźnej wzmianki o takiej produkcji na skalę przemysłową.

W literaturze amerykańskiej[3]) istnieje opis specjalnego typu pieca, który jest instalowany w Algerii dla przerobu wg omawianej metody tamtejszych fosforytów; żadnych jednak danych o jego ewentualnej pracy nie przedstawiono. Ze względu na pewną oryginalność metody pozwolę sobie pokrótce ją opisać.

Myślą przewodnią wynalazcy C a m i l l e'a St. Jacques jest takie prowadzenie bezprzeponowego ogrzewania, względnie reakcji fazy stałej i gazowej, by umożliwić rozwinięcie jak największej powierzchni zetknięcia się tych faz.

Rozwiązanie podane przez tego autora jest następujące:



Rys. 1.

Do cylindrycznego (rys. 1) pieca pionowego wdmuchiwany jest z góry surowiec w postaci sproszkowanej w ten sposób, że otrzymuje ruch wzdłuż ścianek pieca i dostaje się w ten sposób do strefy spalania. Palniki umieszczone u spodu pieca kierują płomienie również po stycznej i spiralnie do góry przez co uzyskuje się dużą powierzchnię zetknięcia ze względu na długość drogi i dokładność mieszania faz reagujących. Produkt z gazami spalinowymi przechodzi przez cyklon, gdzie gazy są odpylane i prowadzone do wymiennika ciepła. Obserwując czas reakcyj zauważono, iż większy efekt uzyskuje się w ciągu 4 sek. procesu, niż w ciągu 10 minut w warunkach, gdy faza stała jest w warstwie lub kawałkach.

Piec ten znalazł już zastosowanie w przemyśle metalurgicznym żelaznym, miedzianym, cynkowym oraz cementowym, przy czym w tym ostatnim instalacja pozwalała na otrzymanie 10 ton cementu na godzinę.

Dość podobne rozwiązanie omawianego procesu produkcji termicznego nawozu przedstawia amerykański patent A. C u r t i s'a; zastrzeżony jest w nim proces, w którym fosforyty poddaje się prażeniu w piecu pionowym w przeciwprądzie z parą wodną otrzymaną dzięki stosowaniu palników tlenowodorowych. Proces jest ciągły i połączony z jednoczesnym wyzyskaniem fluoru zawartego w gazach odlotowych.

Widocznie jednak rozwiązanie to nie okazało się dobre w praktyce, kiedy autor patentu wraz z sze-

[1]) Sposób prażenia fosforytów z gipsem bez przepuszczania pary wodnej patentowany przez M. Kowalskiego. Pat. fr. 536605.

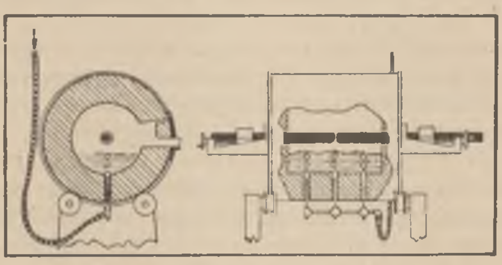
[2]) Dodatek chlorków metali alkalicznych bez działania parą wodną zastrzeżony był pat. niem. 192591.

[3]) Ind. Eng. Chem. New. Ed. 2 (1937).

regiem badaczy[1]) usiłował dalej metodę opracować na innej drodze. Prace te pokrótce niżej opiszę.

Najprostsze jakie tu narzucałoby się rozwiązanie, mianowicie zastosowanie pieca obrotowego wykazało praktyczne niedogodności. Mianowicie najkorzystniejsza temperatura procesu ustalona w warunkach laboratoryjnych (1 450°) powinna być niższą od temp. topliwości fosforytu. Wobec tego, iż fosforyt nie posiada punktu topnienia, lecz pewien zakres temperatury topnienia, z racji różnego stopnia zanieczyszczenia, podczas pracy zachodziło nadtapianie się surowca, powodujące trudności w prowadzeniu procesu. Również wyniki były znacznie gorszp (50%) od rezultatów badań laboratoryjnych, które pracę zapoczątkowały.

Po tych nieudanych próbach badania poszły w kierunku zupełnego stapiania fosforytu (1 500 do 1 600°), gdyż próbne stapianie w płomieniu palnika tlenowodorowego dało dość dobre rezultaty. Wybudowano mianowicie półtechniczny piec elektryczny, łukowy (rys. 2.).

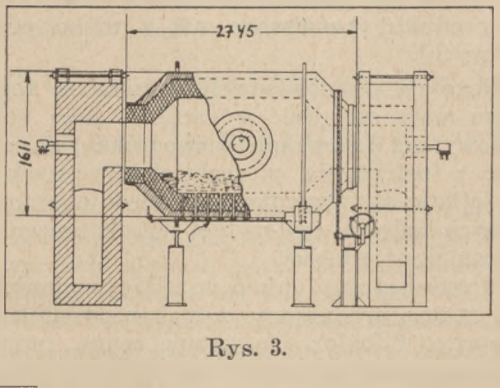


Rys. 2.

Po stopieniu fosforytu przepuszczono przez otwory w spodzie pieca parę wodną silnym strumieniem, następnie ładunek wylewano przez obrót pieca. Analizy produktu wykazały, że 84—87% P_2O_5 jest w nim w formie rozpuszczalnej [2]); potwierdziły to badania mikrograficzne.

Te dodatnie wyniki skłoniły do powtórzenia prób stapiania w piecu obrotowym, ogrzewanym palnikiem olejowym. Produkt płynny gaszono w wodzie. Wynik uzyskano dobry mianowicie 83% P_2O_5 przeprowadzono w postać rozpuszczalną. Zużycie paliwa wynosiło 5,7 (jednostek wagowych) jednostek przyswajalnego P_2O_5.

Wyłożenie pieca nie wytrzymało jednak korodującego działania poruszającego się stopu; po 18 dniach ruchu zostało przeżarte aż do żelaznego płaszcza zewnętrznego.



Rys. 3.

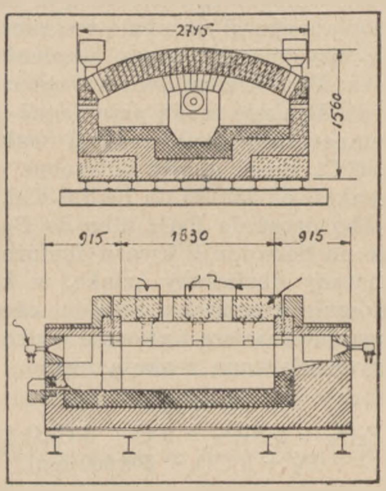
[1]) Harry A. Curtis, Raymond L. Compson, Earl H. Brown i Gordon R. Pole. Otrzymywanie nawozu fosforowego przez stapianie i działanie parą wodną. Ind. Eng. Chem. 29. 7 766 (1937).

[2]) w cytrynianie amonowym.

W dalszych badaniach skonstruowano piec przechylny z urządzeniem do podmuchu parowego, z ogrzewaniem przy pomocy 2 palników olejowych, umieszczonych po przeciwległych stronach pieca. (rys. 3.).

Parę przegrzano w przegrzewaczach olejowych. Piec zaopatrzony był w 2 regeneratory. Wyłożenie pieca było z cegły silikatowej, otwór wyładowczy wyłożony był cegłą cyrkonową. Podmuch trwał tylko 5 minut na 8 godzinny czas jednej szarży. W urządzeniu tym można było produkować 1 — 1,07 tony produktu/24 godziny, przy czym zawierał on P_2O_5 w 80%-ach rozpuszczalne. Zużycie paliwa wynosiło 4,77 jednostek na jednostkę P_2O_5 przyswajalnego; wg autora możnaby je wydatnie zmniejszyć. Dużą przeszkodą była dość silna korozja wyłożenia przez płynny stop. Po 14 dniach procesu przeżarte zostały 9-calowe cegły silikatowe.

Doświadczenia nabyte z piecami ruchomymi wykazały, że w tych warunkach korozja wyłożenia jest bardzo silna, wobec tego ostatnią próbę wykonano w nieruchomym specjalnie skonstruowanym piecu płomiennym (rys. 4.).



Rys. 4.

Ładowanie pieca odbywa się przez leje w sklepieniu. Materiał po stopieniu spływa do wgłębienia w palenisku, skąd jest periodycznie usuwany. Piec ogrzewany jest przy pomocy dmuchaw olejowych. Po bokach pieca są dwa regeneratory. Nie ma tutaj podmuchu parowego. Płynny stop po wyładowaniu jest gaszony wodą. Piec mógł pracować w sposób ciągły oraz periodyczny; przy pracy ciągłej otrzymywano produkt o nieco niższej wartości, natomiast z większą wydajnością i z mniejszym zużyciem paliwa. Zużycie paliwa w tym piecu było niższe, niż w piecach poprzednich i wynosiło 2 jednostki na jednostkę przyswajalnego P_2O_5, według zdania autora cyfrę tę udałoby się jeszcze obniżyć.

Piec pracował 50 dni wyrabiając 70 ton produktu. Stan wyłożenia był lepszy niż w poprzednich piecach, mimo to występowała dość znaczna korozja (ca 10 cm wgłąb nagryzione było dno paleniska). Reasumując uzyskane wyniki autorzy stwierdzają możność otrzymywania według podanych metod termicznego nawozu fosforowego na skalę techniczną; kalkulacyjność metody zależy od należytego rozwiązania sprawy wyłożenia, która dotychczas pozostała otwartą.

Zreferowane tu półtechniczne prace nad omawianym zagadnieniem przeróbki fosforytów rzucają światło na to, w jakim kierunku mogłyby pójść i nasze prace z tego zakresu.

Ze względu na to, że stapianie fosforytów w wysokich temperaturach (1500—1600°) daje produkt o dobrej przyswajalności, należałoby metodę tę sprawdzić dla wzbogaconych fosforytów niezwiskich; powodzenie metody zależeć będzie w znacznym stopniu od tego, czy produkowane w kraju kwaśne materiały ogniotrwałe okażą się wystarczająco odporne na działanie stopionego fosforytu.

Drugim kierunkiem pracy może być prażenie fosforytów poniżej ich temperatury topnienia, wobec lub bez pary wodnej, przy stosowaniu korzystnie działających domieszek.

Dr Z. ZIELIŃSKI
Chorzów III Z. F. Z. A.

Sposób otrzymywania przyswajalnego kwasu fosforowego oraz P_2O_5 z fosforytów krajowych na drodze elektrotermicznej[1])

Ze względu na odmienny charakter procesów podzielimy zagadnienie na:

A) Procesy prowadzące do uzyskania P_2O_5 i O_2.

B) Procesy prowadzące do uzyskania przyswajalnego przez glebę kwasu fosforowego.

Wszystkie wnioski zawarte w tym referacie odnoszą się do fabrykacji na skalę techniczną.

A) P_2O_5 uzyskujemy przez stopienie fosforytu z krzemionką. P_2 z krzemionką i węglem w piecach elektrycznych. Reakcje mogą przebiegać na ośm sposobów. Temperatury tych reakcji wahają się od 2310° do 1190° C., ilości ciepła potrzebne do przeprowadzenia reakcji od 752 000 do 105 000 Kal. Reakcje te prowadzą albo prost do P_2O_5 albo do P_2, który możemy spalić na bezwodnik kwasu fosforowego. Jako produkt uboczny dostajemy szlakę, w której skład wchodzą głównie krzemiany wapnia, oraz CO wzgl. CO_2. Najekonomiczniejszą i głównie w procesach elektrotermicznych używaną reakcją jest:

$$T = 1200^0$$
$$3\,CaO\,P_2O_5 + 2\,SiO_2 + 5\,C = 3\,CaO\,2\,SiO_2 + P_2 + 5\,CO + 368\,000\text{ Kal.}$$

Reakcja ta przeprowadzona w piecach zamkniętych najczęściej małej mocy prowadzi do fosforu, który oczyszczony w specjalnych aparatach odbieramy pod wodą, względnie po spaleniu fosforu do bezwodnika kwasu fosforowego, który odbieramy przez strącenie w elektrycznym odpylaczu.

Dla zorientowania się w możliwościach zastosowania krajowych fosforytów przedstawimy najważniejsze trudności ruchowe związane z produkcją.

1. Spalanie fosforu. Własności fosforu i CO_2 wymagają przy produkcji dużych ostrożności. Spalając bowiem P_2 na P_2O_5 z CO na CO_2 musimy baczyć by nastąpiło zupełne spalenie fosforu i bezwodnika.

Stosowanie za dużych ilości powietrza wpływa ujemnie na bilans cieplny. Stosowanie umiarkowanych nadmiarów powietrza pociąga za sobą konieczność równomiernego wywiązywania się fosforu w bagnie. Znaczy to, że wszystkie czynniki powodujące spiekanie się materiału jako hamujące dopływ świeżego surowca i przegrzanie bagna, muszą zostać usunięte. W technice zapobiega się temu wszystkiemu przez brykietowanie materiałów wyjściowych. Jasnym teraz będzie, że produkt końcowy uzyskany z fosforytów krajowych musi być droższy, niż uzyskany z fosforytów wysoko procentowych.

Nadmienić tu jeszcze wypada, że dla równomiernego wywiązywania się fosforu koniecznym jest stały skład surowca co w wypadku fosforytów krajowych narazie jest trudne do zrealizowania.

2. Szlaka pofosforowa. Jako produkt uboczny uzyskujemy szlakę. W procesach elektrotermicznych ze względu na cenę prądu elektrycznego dąży się o ile możności do topienia najmniejszych ilości substancji odpadkowych. W naszym zagadnieniu sprawa staje się o tyle poważniejszą, że w szlace pozostaje część fosforu oraz że szlaka pofosforowa należy do jednej z najbardziej żrących wyłożenie pieca. Częste odpuszczanie jej na piecach zamkniętych również nie jest obojętne ze względów czysto ruchowych. Co się tyczy przeróbki szlaki pofosforowej na elektrocement przy używaniu fosforytów krajowych nie może wchodzić w rachubę ze względu na zawysoką ilość krzemionki w szlace. W zależności zatem od ilości szlaki zależą:

1. Straty ciepła potrzebnego do stopienia substancji nie biorących udziału w procesie,
2. Straty ciepła z odpuszczoną szlaką,
3. Straty we fosforze, który odchodzi z odpuszczoną szlaką, czy to jako nieprzereagowany surowiec, czy jako rozpuszczone w szlace fosforki,
4. Zużycie dna (z wysoko procentowych fosforytów uzyskamy na tę samą ilość szlaki więcej produktu końcowego niż z nisko procentowych).

Z tego cośmy powiedzieli wynika, że fosforyty krajowe mogą wchodzić w rachubę jako surowiec wyjściowy dla fabrykacji bezwodnika kwasu fosforowego i fosforu na piecach elektrycznych tylko w wyjątkowych wypadkach względnie sytuacjach, w których nabycie fosforytów wysokoprocentowych nastręczałoby trudności.

Z drugiej strony, mimo wszelkie trudności techniczne można produkować z nich bezwodnik kwasu fosforowego i fosfor. Są zatem cenną rezerwą ze względu na samowystarczalność na wypadek nieprzewidzianych powikłań.

B) Fabrykację sztucznych nawozów fosforowych na piecach elektrycznych wypracował autor referatu.

---

[1]) Streszczenie odczytu wygłoszonego dnia 20. XI. 1937 r. w Sekcji Przem. Nieorg. Z. I. Ch. w Katowicach.

Znamy dwa sposoby prowadzące do celu:

1. Przez stopienie fosforytów z piaskiem, sodą i solą uzyskujemy fosforany sodowo-wapniowe rozpuszczalne w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonowym, które znane są na rynku pod nazwą — Supertomasyny.

2. Przez stopienie fosforytów z wapnem i solą oraz wodne zgranulowanie wypływającej magmy uzyskujemy nawóz sztuczny najprawdopodobniej sylikokarnotyt również rozpuszczalny w kwasie cytrynowym.

1. Proces pierwszy, prowadzi w wypadku użycia jako surowca fosforytu krajowego do sztucznego nawozu zawierającego od 12—15% P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym w zależności od procentu zawartego w surowcu. Proces ten nie napotyka na żadne trudności natury technicznej. Nie jest używany do produkcji, ponieważ produkt końcowy nie odpowiada normom handlowym przyjętym na rynku oraz wymaga większych ilości energii elektrycznej ze względu na dużą zawartość bezużytecznych składników.

2. Proces drugi:

Przez stopienie mieszanki o składzie:

100 kg fosforytu krajowego 16%-go
7 kg soli
10—14 kg wapna

oraz po nagłym ostudzeniu w wodzie uzyskujemy drobny żwirek zawierający 12% rozpuszczalnego kwasu fosforowego. Pewne analogie z sztuczną tomasyną każą przypuszczać, że powstaje tutaj związek $3\,CaO\,P_2O_5\,2\,CaO\,SiO_2$ czyli sylikokarnotyt.

Przez połączenie procesu drugiego z procesem pierwszym możemy uzyskać produkt 16%-wy. Będzie to mieszanina fosforanów sodowo wapniowych z sylikokarnotytem. Mieszanka wyjściowa będzie miała skład:

100 kg fosforytu krajowego 16%-go
20 kg forsforu wysoko procent., (40% P_2O_5)
14 kg wapna
8 kg sody i
5 kg soli

Nawóz ten odpowiada już przyjętym normom handlowym.

Rolnicze własności jego będą leżały między własnościami supertomasyny a tomasówki. Opłacalność tego procesu jest dlatego możliwą, że zamiast sodą uruchamiamy część fosforu wapnem i wodną granulacją. To postępowanie może kompensować straty w energii elektrycznej wynikłe ze stapiania nisko procentowych fosforytów.

Widzimy z tego, że w obecnej chwili fosforyty krajowe nadają się do fabrykacji nawozów sztucznych w granicach norm, a na wypadek gdyby nie można nabyć fosforytów wysoko procentowych, można z nich zawsze uzyskać jedną z opisanych metod nisko procentowy nawóz fosforowy.

D Y S K U S J A

Dr Likiernik (Sosnowiec) mówi, że przeróbką termiczną zajmował się Prof. Kowalski. Prażenie z domieszkami w obrotowym piecu cementowym wykonano w Tow. Saturn. Przygotowana breja wchodziła z jednej strony, z drugiej wprowadzało się płomień miału węglowego. Czas reakcji 4 do 5 godzin. Próby dały dobre wyniki, wydajność rozpuszczalnego P_2O_5 97%. Na skalę techniczną proces nie został zrealizowany. Mowca zapytuje kolegę Zielińskiego czy były robione rentgenogramy związków otrzymanych przy opisywanych próbach, czy zauważono w produkcie tworzenie się silikokarnotytu, czy chlorki były badane jako topniki.

Inż. Budrewicz (Warszawa). Mowca zaznacza, iż dr Zieliński zanadto pesymistycznie odnosi się do elektrotermicznej metody otrzymywania fosforu, która przy odpowiednio niskiej cenie prądu może się kalkulować.

Dr Zieliński podaje, że wedle teorii silikokarnotyt nie powinien się tworzyć. Rentgenogramy były robione w Laboratorium Badawczym Z.F.Z.A. Chlorki były badane jako stabilizatory temperatury. W odpowiedzi inż. Budrewiczowi: referent zajmował się procesem elektrohutniczym wedle reakcji podanej w referacie i o nim tylko mówił.

Inż. JULIAN WIŚNIEWSKI
Zjedn. Fabr. Zw. Azotowych, Chorzów.

Możliwości zastosowania fosforytów krajowych przy fabrykacji związków fosforowych na drodze rozpuszczania surowca

Przeróbka fosforytów na drodze rozpuszczania surowca polega na tym, że fosfor zawarty w fosforycie wprowadza się do roztworu działaniem kwasu mineralnego. Roztwór ten jest następnie dalej przerabiany. Do rozpuszczania używa się głównie trzech kwasów: solnego, azotowego lub siarkowego co można przedstawić ogólnie następującymi reakcjami:

$$\begin{array}{llllll} & 6HCl & & 3CaCl_2 & & \ldots\ 1 \\ Ca_3(PO_4)_2 + & 6HNO_3 & = & 3Ca(NO_3)_2 & + 2H_3PO_4 & \ldots\ 2 \\ & 3H_2SO_4 & & 3CaSO_4 & & \ldots\ 3 \end{array}$$

W przypadku użycia do rozpuszczania kwasów solnego lub azotowego otrzymuje się roztwór kwasu fosforowego zawierający również rozpuszczalną sól wapniową danego kwasu, a więc chlorek lub azotan, w przypadku zaś kwasu siarkowego dostaje się prócz kwasu fosforowego gips, a więc sól nierozpuszczalną.

Dwa pierwsze sposoby postępowania (reakcja 1 i 2) mają zastosowanie wtedy, gdy fosforyt przerabia się na sól nierozpuszczalną w wodzie — fosforan dwuwapniowy używany głównie jako nawóz sztucz-

ny; sposób trzeci, gdy chodzi o otrzymanie czystego kwasu orto-fosforowego, który może być następnie przerabiany na sole fosforowe rozpuszczalne. (Metoda z kwasem siarkowym jest również stosowana dla otrzymania fosforanu dwuwapniowego).

Niniejszy referat ma za zadanie scharakteryzować pokrótce poszczególne produkty fosforowe, jakie można otrzymać na tych drogach, tak pod względem gospodarczym jak i pod względem trudności technicznym otrzymywania i przedstawić, jak polskie fosforyty nadają się do tego celu.

Rozpatrzmy najpierw rozkład fosforytów kwasem solnym i azotowym.

Tego rodzaju postępowanie przeprowadza się wtedy, jeśli chce się otrzymać albo tzw. precypitat czyli fosforan dwuwapniowy albo inne mniej ważne nawozy mieszane.

Już na I-szym Kongresie Inżynierów we Lwowie, gdy ustalano linie rozwojowe polskiego przemysłu nawozów sztucznych, zwrócono uwagę na precypitat, jako na jeden z nawozów przyszłości [1]).

Jeśli się weźmie pod uwagę przeróbkę fosforytów posługującą się rozpuszczaniem surowca to rzeczywiście najracjonalniejszą wydaje się być produkcja precypitatu i to właśnie na drodze kwasu azotowego.

Przemawiają za tym następujące argumenty:

Proces otrzymywania precypitatu na drodze rozkładu fosforytów kwasem azotowym jest procesem bardzo ekonomicznym i dlatego pozwala na otrzymanie nawozu o niskiej cenie.

Bruttowe równanie procesu otrzymywania precypitatu przedstawić można następująco:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 + 2H_2O + 2CaO = 3Ca(NO_3)_2 + 2CaHPO_4 . 2H_2O \quad \dots . \; 4$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3 + 2H_2O + 2CaCO_3 = 3Ca(NO_3)_2 + 2CaHPO_4 . 2H_2O + 2CO_2 \quad \dots . \; 5$$

Jak widać z tego, zostaje tutaj wykorzystana do rozkładu fosforytów energia kwasu azotowego a reszta kwasowa NO_3 nie wiąże się z produktem fosforowym, jak to ma miejsce przy produkcji superfosfatu:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 . H_2O + 2CaSO_4 \quad \dots \dots \; 6$$

Przy superfosfacie do kosztów surowców trzeba doliczyć i fosforyt i cały kwas siarkowy. Przy precypitacie otrzymuje się z kwasu produkt uboczny, który jest przerabiany na doskonały nawóz azotowy — saletrę wapniową.

Prócz wykorzystywania energii kwasu azotowego oszczędza się na wapniaku potrzebnym do otrzymywania saletry. Jeśli się ją otrzymuje wprost przez rozkład wapniaka kwasem azotowym, co przedstawia równanie:

$$3CaCO_3 + 6HNO_3 = 3Ca(NO_3)_2 + 3H_2O + 3CO_2 \quad . \; . \; 7$$

to trzeba użyć teoretycznie 3 części $CaCO_3$ aby otrzymać 3 części $Ca(NO_3)_2$. Przy przeróbce natomiast ługów poprecypitatowych zużywa się tylko (rów. 5) 2 części $CaCO_3$, a więc oszczędność o 33% na wapniaku.

Należy zaznaczyć, że otrzymywanie precypitatu na drodze kwasu siarkowego dałoby się również ekonomicznie przeprowadzić, gdyby gips otrzymany przy rozkładzie przerabiać z $(NH_4)_2CO_3$ na $(NH_4)_2SO_4$, który można użyć jako nawóz azotowy i $CaCO_3$, który zużywa się do wytrącania precypitatu. Tego rodzaju postępowanie ma tę wadę, że trudno jest otrzymać przy rozkładzie gips w formie nadającej się do dalszej przeróbki, następnie gorzej się kalkuluje i daje mniej wartościowy nawóz azotowy.

Przy rozkładzie kwasem solnym otrzymuje się produkt odpadkowy $CaCl_2$. Metody elektrolitycznego rozkładu fosforytów w roztworze chloranu lub nadchloranu jakkolwiek ciekawe, nie zostały dotychczas zrealizowane na większą skalę.

Drugim argumentem przemawiającym za wprowadzeniem precypitatu jako nowego nawozu fosforowego są jego własności, dzięki którym zyskuje sobie coraz szersze uznanie.

Rosja wybudowała w r. 1934 dwie fabryki o łącznej możliwości produkcyjnej 38 400 t P_2O_5 [1]), które po pewnych początkowych trudnościach technicznych zbliżają się do osiągnięcia zakreślonej produkcji.

Czechosłowacja posiada na razie mały ale rozbudowujący się oddział w Marjańskich Horach, gdzie na rok 1936 przewidywano produkcję około 6 000 t P_2O_5 sprzedawanych pod nazwą „cytrofosfatu".

Francja zużyła w roku 1935 na 329 600 t P_2O_5 około 24 000 t P_2O_5, pochodzenia głównie precypitatowego [2]).

Belgia, bardzo silnie propaguje swój precypitat pod nazwą „fertiphos" i eksportuje go nawet w ilościach średnio za lata 1934 i 1935 — 14 000 t P_2O_5 [3]).

Jako nawóz sztuczny precypitat nie jest praktycznie rozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast w konwencjonalnie przyjętych rozpuszczalnikach tj. w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonu. Rozpuszczalność, zależna od sposobu otrzymywania i zanieczyszczeń wynosi w kwasie cytrynowym 90—99% całkowitego fosforu, w cytrynianie 85—95%.

Obie te metody oznaczania rozpuszczalności a więc przyswajalności fosforu w precypitacie zostały poddane w najnowszej literaturze krytyce [4]), gdyż jak wykazują doświadczenia całkowity fosfor precipitatu jest przyswajalny przez roślinę, mimo że metoda cytrynowa i cytrynianowa tego nie wykazują. Tę wielką aktywność kwasu fosforowego zawartego w precypitacie można wytłumaczyć jego formą chemiczną: w precypitat bowiem przechodzą w glebie dostatecznie uwapnionej wszystkie rozpuszczalne w wodzie związki fosforowe i w ten sposób dopiero stają się dostępne dla roślin.

Precypitat zawiera od 30 do 40% przyswajalnego P_2O_5 i należy do nawozów polepszających, tak chemicznie, jak i mechanicznie własności gleby [5]).

Technologia procesu otrzymywania precypitatu składa się z dwóch części:

1. otrzymania roztworu fosforowego przez rozkład fosforytów kwasem mineralnym,
2. wytrącenia precypitatu przy pomocy zasady wapniowej z otrzymanego oczyszczonego roztworu.

---

[1]) Inż. W. Bobrownicki. Referat na I. Kongresie N. O. I.

[1]) Chem. Ind. 1936. 448 i 1050.
[2]) M. Vanroye. Ind. Chim. 1936. 493.
[3]) Chem. Ind. 1936. 937.
[4]) I. Hampl. Zbornik českoslov. Akad. Zemedeljske. 1936, 285; O. Tykae. Chem. Obzor. 1936. 117 i podana tam literatura.
[5]) H. Kappen. Die Phosphorsäure. 1935. 389.

W swej pierwszej części proces odbywa się w baterii reaktorów połączonych szeregowo. Do pierwszego z nich wprowadza się zmielony fosforyt i podgrzany kwas, które w miarę dodawania nowych ilości reagentów przechodzą do dalszych reaktorów w sposób ciągły.

Z ostatniego z nich roztwór dostaje się do klasyfikatora lub na filter, gdzie oddzielają się części nierozłożone. Jeśli dobrać odpowiednio warunki reakcji wówczas na zanieczyszczenia te składać się będą: w przypadku użycia do rozkładu kwasu solnego lub azotowego — krzemionka i części organiczne, przy użyciu zaś kwasu siarkowego także i gips. Oczyszczony w ten sposób roztwór jest w dalszym ciągu poddany zobojętnieniu. Niektóre sposoby postępowania oczyszczają dodatkowo ług fosforowy z fluoru, przez wprowadzenie np. soli sodowej i odsączenie nierozpuszczalnego fluorokrzemianu, będącego produktem ubocznym.

Drugą część procesu otrzymywania precypitatu czyli tzw. wytrącanie przeprowadza się również w baterii kadzi połączonych szeregowo. Podgrzany ług fosforowy wprowadza się do pierwszej z nich i przy dodawaniu coraz to nowych ilości przechodzi on kolejno przez wszystkie. Jako zasady do zobojętnienia używa się wodorotlenku lub węglanu wapniowego. Posługiwanie się tym ostatnim zmniejsza koszty produkcyjne o koszt wypalenia wapniaka, co jest konieczne przy sporządzaniu mleka wapiennego. W miarę neutralizowania ługu fosforowego następuje wytrącanie się precypitatu. W kadzi ostatniej znajdujemy już tylko fosfor związany w postaci nierozpuszczalnej soli wapniowej. Sól ta tworzy zawiesinę w roztworze azotanu lub chlorku wapniowego.

Stąd w sposób ciągły dostaje się roztwór na filter próżniowy lub wirówkę, gdzie następuje oddzielenie ługu od precypitatu. Precypitat suszy się albo granuluje i suszy, ług zaś w przypadku użycia do rozkładu kwasu azotowego przerabia się na saletrę wapniową.

Dla dobrego prowadzenia procesu otrzymywania precypitatu wymaga się od fosforytów:

a) odpowiedniej zawartości fosforu,

b) nie zawierania większych ilości: węglanów, krzemionki, fluoru, chloru oraz żelaza i glinu,

c) nie tworzenia trwałej piany przy zobojętnianiu węglanem wapniowym.

a) Odpowiednia zawartość fosforu w surowcu pozwala na otrzymanie kwasu fosforowego o takiej koncentracji, jaka jest wymagana dla procesu. Przy rozkładzie polskich fosforytów: niezwiskich, które jak wiadomo zawierają 24,5% P_2O_5 oraz rachowskich posiadających 10—16% P_2O_5 otrzymuje się kwas fosforowy o stężeniu nadającym się dobrze do dalszej przeróbki.

b) Gdy fosforyty zawierają dużo węglanów, to podczas rozkładania ich stężonymi kwasami powstaje silna piana od baniek wydzielającego się CO_2, która utwardzana organicznymi zanieczyszczeniami fosforytu utrudnia prowadzenie reakcji w baterii reaktorów.

Jak wiadomo polskie fosforyty zawierają węglan: niezwiskie w ilości bardzo znacznej 18—24%, rachowskie w ilości 6—12%.

Zużytkowanie fosforytów zawierających węglan przeprowadzić można następująco:

Sposób pierwszy polega na oddzieleniu od fosforytów węglanu na drodze suchej lub mokrej. Jest to sposób najekonomiczniejszy; nadaje się specjalnie do naszych fosforytów, gdyż pozwoliłby na uzyskanie wysokowartościowego koncentratu.

Sposób drugi poleca prażyć fosforyty i przez to wypalić węglany. Tego rodzaju postępowanie ma tę zaletę, że zwęgla organiczne zanieczyszczenia fosforytów, które w niektórych gatunkach surowca powodują trwałe trzymanie się piany. Nadaje się on głównie dla fosforytów rachowskich.

Według sposobu trzeciego tak należy prowadzić reakcję, by zbijać tworzącą się pianę przy pomocy środków mechanicznych lub chemicznych. Szereg gatunków fosforytów bardzo dobrze daje się na tej drodze przerabiać, przy niektórych jednak natrafia się na trudności z powodu powstawania zbyt trwałej piany. Polskie fosforyty przedstawiają mniej więcej typ pośredni.

Ostatni, czwarty sposób [1]) polega na tym, że węglanu fosforytów używa się jako zasady, do wytrącania precypitatu. Przez klasyfikację oddziela się wytrącony precypitat od wzbogaconych przez zużycie węglanu fosforytów, które następnie poddaje się rozkładowi. Sposób ten może być aktualny dla fosforytów niezwiskich. Zbyt mała ilość przeprowadzonych prób nie pozwala w tej chwili rozstrzygnąć, czy da się w ten sposób na skalę techniczną reakcję przeprowadzić.

Zawartość większej ilości krzemionki w fosforytach jest dlatego niekorzystną, że z jednej strony obniża procent P_2O_5, z drugiej zaś zwiększa koszty przewozowe licząc na fosfor oraz wymaga oddzielania w czasie produkcji. 9,5% krzemionki w fosforytach niezwiskich nie przedstawia żadnych większych trudności ruchowych. Natomiast przy przeróbce fosforytów rachowskich, które zawierają około 60% krzemionki, trzeba się liczyć ze specjalnym wydzieleniem jej po rozkładzie.

Fluor przeszkadza w produkcji z dwóch powodów: część która uchodzi z roztworu w formie gazowej powoduje silną korozję aparatury, pozostała zaś reszta w roztworze tworzy w czasie neutralizacji nierozpuszczalne kompleksy fluoro-apatytowe zawierające fosfor w formie nieprzyswajalnej.

Gdy ilość fluoru jest duża, można go różnymi sposobami oddzielić z roztworu jako produkt uboczny. Ilości znajdujące się w polskich fosforytach są zupełnie normalne: niezwiskie zawierają około 2%, rachowskie 0,7%, tak że nie nastręcza to żadnych specjalnych trudności.

Chlor jest dlatego niepożądany w fosforycie, że powoduje korozję aparatury. Małe ilości chloru w polskich surowcach nie są zupełnie groźne.

Pożądaną jest również możliwie jak najmniejsza zawartość żelaza i glinu, gdyż wiążą one fosfor na praktycznie bezwartościowe sole. Fosforyty polskie spełniają te wymagania: niezwiskie zawierają bardzo mało żelaza i glinu bo około 2%, rachowskie wprawdzie więcej 4,5% ale jeszcze w dozwolonych granicach.

c) Gdy wytrącanie precypitatu prowadzi się przy pomocy węglanu wapniowego i w tej części procesu tworzy się piana od wydzielających się baniek CO_2. Zanieczyszczenia organiczne jakie są w niektórych

---

[1]) D. R. P. Nr 559 926.

gatunkach fosforytów powodują również i tutaj trwałe trzymanie się piany. W przypadku użycia ługów otrzymanych z polskich fosforytów dostaje się pianę, którą udaje się jednak opanować.

Ogólnie można powiedzieć, że fosforyty polskie nadają się do przeróbki z kwasem azotowym i solnym, przyczem trudności jakie ta przeróbka nastręcza są do pokonania. Przy fosforytach niezwiskich zachodzi ponad to możliwość wyzyskania zawartego w nich węglanu wapnia do wytrącania precypitatu.

Otrzymanie orto-fosforanów rozpuszczalnych w wodzie odbywa się zwykle przez zobojętnianie kwasu ortofosforowego odpowiednią zasadą i wykrystalizowanie utworzonej soli.

Kwas fosforowy wolny od soli wapniowych otrzymuje się jak wspomniano z fosforytów działaniem kwasu siarkowego. Wtedy to wapień wiąże się z resztą kwasową SO''_4 na nierozpuszczalny gips i zostaje wydzielony z roztworu.

Dadzą się tutaj wyróżnić trzy typy metod otrzymywania [1]).

Pierwszy typ, najstarszy polega na rozkładzie fosforytów rozcieńczonym, 20% kwasem siarkowym i na oddzieleniu gipsu przy pomocy nuczy lub filtrów obrotowych. Otrzymuje się wtedy około 12% kwas fosforowy.

Druga metoda zastosowuje przeciwprądowe zagęszczanie Dorra i pozwala otrzymać około 30% kwas.

Trzeci typ z powyższych metod posługuje się do rozkładu mieszaniną kwasów fosforowego i siarkowego. Czasem jako reaktora używa autoklawu pod ciśnieniem. Stosowane są tutaj również filtry specjalnej konstrukcji, które pozwalają na bardzo ekonomiczne przemywanie gipsu. Otrzymuje się wtedy albo 55% kwas fosforowy, którego koncentracja nadaje się właśnie do dalszej przeróbki na sole, albo 75%, będący jako kwas stężony wprost produktem sprzedaży.

Zasada procesu rozkładu fosforytów kwasem siarkowym jest podobna, jak przy rozpuszczaniu kwasem solnym lub azotowym. Całą trudność stanowi otrzymywanie dobrze sączącego się gipsu, co jest zależne tak od sposobu prowadzenia reakcji, jak i od odpowiednio dobranych koncentracji P_2O_5 w roztworze i temperatury ośrodka.

Jeśli chodzi o wymogi jakie stawia się fosforytom to można powtórzyć te, które postawiono na początku niniejszego referatu omawiając rozkład solny i azotowy. Trzeba jednak dla uzupełnienia silnie zaznaczyć, że każdy procent wapnia nie związany z fosforem, z jednej strony zużywa niepotrzebnie kwas siarkowy, podrażając tem proces, z drugiej zaś strony pomnaża ilość gipsu, co pociąga za sobą konieczność zastosowania większej ilości wody myjącej, rozcieńczającej otrzymywany kwas. To też dla otrzymywania wprost stężonego kwasu fosforyty nie mogą zawierać większych ilości wapna niezwiązanego z fosforem.

Fosforyty krajowe z Rachowa nadają się do przeróbki na rozcieńczony kwas fosforowy i pozwalają na otrzymanie około 18% kwasu przy zastosowaniu przeciwprądowego zagęszczania. Naturalnie, że trzeba proces odpowiednio prowadzić, gdyż powstająca piana i tutaj przeszkadza, mimo że w porównaniu z rozkładem azotowym używa się kwasu znacznie bardziej rozcieńczonego.

Fosforyty niezwiskie zawierają za dużo węglanów, by można je było przerabiać. Być może, że specjalne badania pozwolą na znalezienie takich warunków i urządzeń, które umożliwią prowadzenie procesu.

W każdym razie polskie fosforyty w tej formie w jakiej są obecnie dostępne dla przemysłu, nie nadają się dla otrzymywania przez sam rozkład 50% kwasu fosforowego.

Jeśli kwas fosforowy jest jako taki produktem sprzedaży, winien być odpowiednio oczyszczony i posiadać koncentrację od 50 do 75%.

Zanieczyszczenie kwasu, na które składają się: rozpuszczony gips, związki organiczne, żelazo, glin, fluor, krzemiany itp. usuwa się w najprostszy sposób. Polskie fosforyty posiadające normalną ilość zanieczyszczeń nie nastręczają tutaj żadnych specjalnych trudności.

W Polsce kwas fosforowy był wyprodukowany w roku 1937 w ilości 3 ton. Import zaś kwasów fosforowych i ich bezwodników wynosił średnio za lata 1934—1936 12,0 ton rocznie wartości ponad 20 000 zł [1]). Dla orientacji można podać, że Stany Zjednoczone, jako jeden z głównych producentów otrzymały w roku 1933 około 10 900 ton [2]). Szwecja natomiast obrazująca przeciętny poziom produkcji w roku 1933 około 860 ton [3]).

Kwas fosforowy ma zastosowanie w najrozmaitszych preparatach, głównie jednak otrzymuje się go dla dalszej przeróbki na sole.

Jak już wspomniano nie jest możliwe otrzymanie z polskich fosforytów odrazu stężonego kwasu, który by się nadawał do przeróbki na sole bez odparowania roztworów tych ostatnich przed krystalizacją. Trzeba więc albo rozcieńczony kwas podgęścić i wtedy dopiero zobojętniać albo też stężyć otrzymany przez neutralizację roztwór soli.

Technologia procesów otrzymywania soli kwasu fosforowego, skoro się już otrzymało kwas zdatny do przeróbki, nie nastręcza, ze względu na pochodzenie fosforytów użytych do rozkładu, żadnych specjalnych trudności.

Pozostaje więc scharakteryzować poszczególne produkty ze względu na ich zastosowanie oraz możliwości wprowadzenia u nas.

Jeżeli zobojętnianie kwasu przeprowadzić amoniakiem otrzymuje się fosforan dwuamonowy. Związek ten ma zastosowanie jako nawóz i jako produkt techniczny.

W formie nawozowej zawiera on około 20% N i 50% P_2O_5. Jest on wprawdzie nawozem zawierającym dwa ważne składniki, ale stosunkowo bardzo drogim i pogarszającym własności gleby [4]). Należy tu również wspomnieć o tzw. nawozach pełnych, które oprócz azotu i fosforu zawierają jeszcze i potas. Dotychczas nie otrzymuje się ich na drodze procesów chemicznych, lecz przez zmieszanie fosforanu dwuamonowego z odpowiednią solą potasową. Ze

[1]) Lehrecke. Chem. Ztg. 1936. 493 i Chem. Age. 1937. 347.

[1]) Nr. statystyczny 29830.
[2]) Chem. Ind. 1935. 58.
[3]) Chem. Ind. 1936. 748.
[4]) H. Kappen. l. c.

względu na to, że produkcja fosforanu dwuamonowego w większych ilościach jako nawozu sztucznego wymagała by bardzo dużych inwestycji, a nie leży na linii rozwojowej żadnej z fabryk w Polsce, wydaje się wprowadzenie jej niecelowe.

Natomiast należałoby wprowadzić fosforan w mniejszych ilościach jako produkt techniczny mający głównie zastosowanie dla dwóch celów. Pierwszym zastosowaniem może być użycie go do impregnacji drzewa przeciw paleniu, co ma znaczenie w budownictwie ze względu na obronę przeciwlotniczą. Produkowany w Anglii środek do impregnacji tzw. „Faspos", zawiera fosforan dwuamonowy w dużych ilościach. Drugie większe zastosowanie fosforanu dwuamonowego to posługiwanie się nim w przemyśle fermentacyjnym jako pożywką dla drożdży. W wielu państwach został on zużytkowany w ten właśnie sposób. Jak wiadomo krajowa produkcja fosforanu dwuamonowego znajduje się w stadium bliskiej realizacji.

Sole sodowe są w Polsce produkowane. Otrzymuje się je przez zobojętnienie kasu fosforowego sodą lub ługiem sodowym. Mają zastosowanie: fosforan dwusodowy, głównie do obciążania jedwabiu, fosforan trójsodowy do zmiękczania wody. Produkcję ich można oprzeć na kwasie fosforowym otrzymywanym z fosforytów krajowych.

Za granicą mają również zastosowanie sole i innych kwasów fosforowych.

I tak otrzymuje się np. pyrofosforan dwusodowy $Na_2H_2P_2O_7$ przez stapianie fosforanu jednosodowego albo jednoamonowego z ługiem sodowym lub sodą. Ma on zastosowanie przy pieczeniu, gdzie daje oszczędności na mące.

Przywóz do Polski fosforanów i pyrofosforanów wynosił średnio za lata 1934—1936 240,0 ton rocznie wartości przeszło 400 000 zł [1]). Przez wprowadzenie produkcji krajowej cała ta pozycja powinna być wykreślona.

Duże znaczenie w przemyśle mogą mieć również metafosforany sodowe. Najważniejszą jest tu tzw. sól Grahama: sz ściometafosforan sodowy $Na_6P_6O_{18}$ [2]). Otrzymuje się ją przez stop fosforanu jednosodowego lub sodowo amonowego albo też pyrofosforanu oraz szybkie ochłodzenie płynnej masy. Sól ta posiada tę własność, że tworzy rozpuszczalne kompleksy z wapniem i magnezem, gdzie metale te znajdują się w anjonie: $Na_2(Me_2P_6O_{18})$. Nadaje się więc wybitnie do zmiękczenia wody, gdyż po dodaniu jej nie wypada twardość a wapń i magnez zostają w roztworze. W ten sposób unika się specjalnego usuwania ich, jak ma to miejsce przy używaniu np. fosforanu trójsodowego.

Stąd rozległe zastosowanie do środków myjących, czyszczących, w garbarstwie, farbiarstwie, przędzalnictwie, przemyśle kosmetycznym itd. Prócz tego sól Grahama posiadając dużą cząsteczkę ma własności zbliżone do koloidów i daje w roztworach mechaniczną zawiesinę soli nierozpuszczalnych, farb, siarki, itp. co też ma duże znaczenie.

W Niemczech jest już w handlu jako preparat pod nazwą „Calgon". Preparat ten jest mieszaniną soli Grahama i pyrofosforanu sodowego. Ten ostatni dodaje się dla zobojętnienia słabo kwaśnej reakcji czystego metafosforanu (PH 1% roztworu metafosforanu = 5,9).

Z innych fosforanów otrzymywanych na tzw. drodze mokrej mogą mieć zastosowanie polifosforany i tiofosforan sodowy. Polifosforany $Na_5P_3O_{10}$ lub $Na_{12}P_{10}O_{31}$ służą do utrwalania środków myjących, tiofosforan $Na_6P_4O_{12}S$ daje bardzo trwałą pianę i może być zużytkowany przy flotacji.

Naturalnie, że znaczenie ich jako produktów technicznych jest bez porównania mniejsze, niż soli Grahama i na wprowadzenie ich mogą sobie pozwolić kraje mające dobrze rozwinięty przemysł fosforowy.

Streszczając to wszystko co przedstawiono w powyższym referacie można powiedzieć, że przeróbka fosforytów krajowych na drodze rozpuszczania może mieć miejsce nawet na takich surowcach jakie posiadamy obecnie.

Ze względu jednak na to, aby przeróbka ta była ekonomicznie prowadzona należy uszlachetnić surowiec krajowy. W tym celu winno się z fosforytów niezwiskich usunąć węglany a z rachowskich krzemionkę. Uzyska się przez to wartościowy koncentrat nadający się dobrze do każdej przeróbki.

Nakreślając linie rozwojowe dla przemysłu fosforowego opartego na rozpuszczaniu krajowego surowca można by ustalić następujące ich kierunki: w dziedzinie nawozów sztucznych — produkcja precypitatu, w dziedzinie produktów technicznych — otrzymywanie kwasu fosforowego, fosforanu dwuamonowego, pyrofosforanu oraz sześciometafosforanu sodowego.

Ze względu, tak na istniejący przemysł fosforowy, jak i na sytuację gospodarczą w jakiej się znajdujemy, należy podkreślić ważność uruchomienia w pierwszym rzędzie brakujących nam produktów technicznych i to chwilowo nawet na surowcu importowanym, zastępując go, w miarę postępu prac nad wzbogacaniem — surowcem krajowym.

[1]) Nr statystyczny 29970.
[2]) Hedrich. Chem. Ztg. 1937. 793.

D Y S K U S J A

Dr Likiernik (Sosnowiec) zaznacza: gospodarcze znaczenie opisanego procesu działania kwasem azotowym na fosforyty zdaje się być pod znakiem zapytania. Oprócz przedstawionego schematu można też przeprowadzić reakcję z mniejszą ilością kwasu azotowego, aż do otrzymania związku superfosfatu azotowego. Otrzymane związki mają tę wadę, że są kwaśne, podczas magazynowania zżerają worki oraz są higroskopijne. Czy przy rozkładzie fosforytu kwasem azotowym było stosowane wstępne prażenie? Podobno przy rozkładzie kwasem azotowym są duże straty tlenku azotu? Mówca zwraca uwagę na stosowanie soli kwasu fosforowego jako środka rdzochronnego, szczególnie w Szwecji i Niemczech.

Inż. Lemańczuk (Sosnowiec, Radocha). Mówca zapytuje czy krzemian zawarty w polskich fosforytach przechodzi przy rozkładzie kwasem azotowym w całości czy tylko częściowo, dalej zwraca uwagę, że byłoby bardzo ciekawe zróżnicowanie pozycji importu fosforanów, podawanej w statystyce.

Inż. Chodakowski (Wielkie Hajduki, Zw. Koksowni). Mowca zapytuje czy próbowano stosować do neutralizacji roztwór amoniaku, co pozwoliłoby wprost otrzymywać fosforan dwuamonowy.

Inż. Ukrzyski (Poznań, R. May). Mowca zapytuje jak działa saletra wapniowa w precypitacie na higroskopijność produktu i czy nie powoduje tak zwanego cofania się rozpuszczalności po upływie np. 6 miesięcy magazynowania. Na jaką skalę wykonywane były doświadczenia opisywane przez inż. Wiśniewskiego.

Inż. Wiśniewski. Referent zarówno na podstawie literatury patent. jak i na skutek przeprowadzonych doświadczeń uważa, iż należy się skłonić jedynie do reakcji Nr 3 jako do najbardziej ekonomicznej i najrealniejszej. Odnośnie sprawy krzemionki, to do roztworu przechodzi jej bardzo mało i można ją usunąć przez wytrącenie fluorokrzemianu. Większa część krzemionki pozostaje w formie SiO_2 i można ją oddzielić z roztworu dowolnym sposobem, jak np. przez klasyfikację, filtrowanie itp. Bilans azotu przedstawia się dodatnio i wydajność azotu wynosi ok. 99%, jeżeli tylko zastosuje się odpowiedni sposób rozkładu i produkt dostatecznie przemyje. Straty azotu są dwojakie, część uchodzi przy rozkładzie w formie tlenków, część zaś zostaje w produkcie końcowym w formie azotanu. Odnośnie neutralizacji amoniakiem, mówca zaznacza, iż jeśli do roztworu kwasu azotowego wprowadzi się amoniak, wypada natychmiast fosforan trójwapniowy w formie galaretowatej; otrzymywanie fosforanu dwuamonowego może się odbywać jedynie z roztworów kwasu fosforowego, które nie zawierają jonów wapniowych. Saletra wapniowa obecna w precypitacie nie wpływa zupełnie na higroskopijność i cofanie się precypitatu, natomiast azot saletry wapniowej zawarty w produkcie jako bardzo aktywny, działa w pierwszym okresie po nawożeniu, co np. Czesi reklamują w swoim produkcie. Próby otrzymywania precipitatu, o ile wiadomo nie były przeprowadzane u nas na skalę techniczną. Co się tyczy wstępnego prażenia fosforytu, to stosowanie go zależne jest od gatunku fosforytu i sposobu przeprowadzania reakcji.

Dr Inż. PIECHOWICZ Tadeusz
Nowy Bytom, Huta Pokój.

Możliwości reaktywowania produkcji tomasyny

Tomasyna jest jednym z najcenniejszych, a obok superfosfatu najwięcej używanym nawozem fosforowym. Wartość jej najwyżej jest szacowana w Niemczech, gdzie w r. 1935 z całkowitej konsumcji nawozów fosforowych odpowiadającej 280 tys. t fosforu 70% przypadało na tomasynę (w znacznej części importowaną) [1]).

Niezależnie od cennych własności nawozowych tomasyna posiada szczególne znaczenie z punktu widzenia polityki surowcowej, ponieważ pozwala wyzyskać rudy żelaza jako źródło fosforu, który inaczej byłby zmarnowany. Ze względów dewizowych interesująca jest możliwość importowania rud fosforowych żelaza, w których fosfor dostaje się zazwyczaj bezpłatnie, podczas gdy sprowadzanie zagranicznych fosforytów stanowi ujemną pozycję w bilansie handlowym.

Światowa produkcja tomasyny wynosiła w roku 1935 — 4205 tys. t, w r. 1928 — 5510 tys. t; w tym produkcja niemiecka 35%, francuska 29%, belgijska 17%, luksemburska 11%, angielska 4%, czeska 3% [2]). Produkcja tomasyny jest ściśle związana z hutnictwem żelaznym, a stan jej i rozwój zależny głównie od zakresu stosowania procesu tomasowskiego. Obecnie jednak stalownictwo dąży do jak najszerszego stosowania pieców martinowskich, a proces konwertorowy, zarówno kwaśny jak zasadowy ma coraz bardziej ograniczone zastosowanie, zależne od szczególnych warunków miejscowych.

Stal tomasowska jest tańsza, ale nie dorównuje w jakości martinowskiej. Wskutek krótkiego trwania wytopu w konwertorze i końcowego odtleniania w kadzi wydzielanie żużla z kąpieli stalowej nie może być tak dokładne jak w płomienisku martinowskim. Dlatego do pewnych celów zastrzega się dzisiaj użycie stali martinowskiej z wykluczeniem tomasowskiej. Poza tym stalownia tomaszowska musi mieć surowiec o ściśle określonym składzie, zwłaszcza co do zawartości fosforu i krzemu; niemożność przetapiania złomu stanowi jeszcze jedną słabą stronę procesu Thomasa.

Z tych powodów stalownie tomasowskie są wypierane przez martinowskie wszędzie tam, gdzie nie mają naturalnych podstaw istnienia w postaci bogatych pokładów odpowiedniej rudy. Na Śląsku istniały dwie tomasownie pracujące na rudach sprowadzanych (częściowo darniowych z innych części kraju, częściowo zagranicznych). W 1913 r. zniesiono przestarzałą stalownię konwertorową w hucie Królewskiej i wybudowano w jej miejsce martinownię. W 1924 r. to samo nastąpiło w hucie Pokój i obecnie w Polsce procesu tomasowskiego nie prowadzi się wcale.

Powody przejścia w hucie Królewskiej na proces martinowski przedstawia szczegółowo F. Bernhardt [3]). Zastosowano tam znany już wówczas, a specjalnie do warunków miejscowych dostosowany sposób przeróbki surowca fosforowego w płomieniakach, pozwalający uzyskać żużel fosforowy jako produkt uboczny, a więc dający te same korzyści co metoda Thomasa. Przy tym surowiec wytapiany w hucie nadawał się lepiej do przeróbki w piecu Martina. Wprawdzie budowa nowej stalowni martinowskiej była kosztowniejsza niż budowa tomasowni, ale różnicę tę wyrównałaby w zupełności konieczność budowy nowego wielkiego pieca dla tomasowni ze względu na większe zużycie surówki w procesie konwertorowym.

[1]) G. Trömel, Stahl u. Eisen, 57. 1213. (1937).
[2]) Mały Rocznik Statystyczny 1937. str. 131.
[3]) F. Bernhardt, Stahl u. Eisen 46, 1—7, 39—44, 73—78, 137—42. (1926).

W hucie Pokój jedną z przyczyn zniesienia tomasowni był powojenny nadmiar taniego złomu, który podkopywał rentowność procesu konwertorowego. Ostatecznym powodem było wprowadzenie przez PKP nowych warunków odbioru, według których szyny kolejowe nie mogą być walcowane ze stali tomasowskiej [1]).

Powody, które sprawiły zaniechanie procesu tomasowskiego w Polsce, istnieją nadal (z wyjątkiem nadmiaru złomu, który ustąpił miejsca w ostatnich latach względnej jego drożyźnie). W szczególności zapasy rud fosforowych w Polsce są bardzo małe. Według S. Kontkiewicza [2]) zapasy stwierdzone rud darniowych wynoszą zaledwie 940 tys. t, razem zaś z zapasami prawdopodobnymi 6190 tys. t. Oprócz tego możnaby jeszcze brać pod uwagę niektóre pokłady rud brunatnych zawierające fosfor. Jeżeli jednak się zważy, że stalownia tomasowska huty Pokój przerabiała w latach 1922—24 około 200 tys. t surówki rocznie [3]), widać jak małe możliwości stwarzają krajowe zasoby rud. Celowość zaś budowy nowego zakładu uzależnionego głównie od tworzywa importowanego nasuwałaby duże wątpliwości.

Przed niedawnym czasem głośna się stała sprawa uruchomienia w Anglii nowej stalowni tomasowskiej w Corby. Zdarzenie to, ciekawe istotnie jako powrót do procesu Thomasa w kraju, w którym był już zupełnie zarzucony, było przedstawiane w dziennikach jako sensacyjny postęp w hutnictwie, a robiono nawet zarzut hutnictwu polskiemu, że nie stara się tej „nowej“ metody zastosować w kraju. W rzeczywistości jednak prowadzi się w Corby zwyczajny proces tomasowski, a momentem który zadecydował o budowie tomasowni było oparcie się na bardzo zasobnym (500 milj. t) pokładzie rudy żelaznej niskoprocentowej (32% Fe, 0,58% P) ale łatwo dostępnej, więc taniej [4]). Takich pokładów w Polsce nie ma, przeciwnie, rudy darniowe są bardzo rozrzucone i występują w cienkich warstwach, podobieństwa warunków nie ma zatem żadnego.

Można na podstawie przytoczonych wyżej danych stwierdzić, że w Polsce nie ma obecnie warunków do budowy stalowni konwertorowej. Nie wynika z tego jednak, ażeby nie można było wytwarzać w kraju tomasyny. Można bowiem przerabiać zwykły surowiec fosforowy (1,8—2,4 i więcej % P) w piecach martinowskich, otrzymując jako produkt uboczny żużel fosforowy o zawartości 20—24% P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym. Proces taki jest stosowany w jednej z hut („Pokój“) od r. 1935 z dobrymi wynikami i rozszerzenie go w stopniu pozwalającym na pełne wyzyskanie zapasów fosforu znajdujących się w rudach stanowi właściwe rozwiązanie problemu.

Zasada martinowskiego procesu fosforowego jest znana od dawna i w ostatnim dziesięcioleciu przed wojną sposób ten był opracowywany i wprowadzony w życie przez kilka wielkich hut w Westfalii (Hoesch), na Morawach (Witkowice) i na Śląsku (H. Królewska). Wsad stanowi surowiec fosforowy o składzie podobnym do tomasowskiego bez złomu. W pierwszym okresie wytopu następuje świeżenie przy pomocy rudy i energiczne odfosforzenie wapnem. Utworzony żużel ściąga się przy zawartości ok. 0.4% P w kąpieli, poczem następuje ostateczne wyświeżenie i odfosforzenie przy pomocy nowego żużla, zawierającego już tylko 3—4% P_2O_5. Pierwszy żużel po zmieleniu stanowi gotowy nawóz sztuczny, żużel końcowy wchodzi (jak zwykły żużel martinowski) do namiaru wielkiego pieca, więc fosfor zawarty w nim nie zostaje stracony.

Różnice między sposobami opracowanymi przez różne huty dotyczą szczegółów ruchowych, z punktu widzenia chemicznego nieistotnych. A więc wytop może być prowadzony w jednym piecu stałym, co jednak powoduje pewne trudności w ściągnięciu żużla w odpowiednim momencie i straty z powodu niemożności ściągnięcia dokładnie całej ilości żużla. Można użyć dwóch pieców stałych (sposób huty Hoesch); po wyrobieniu pierwszego żużla spuszcza się kąpiel do kadzi oddzielając żużel fosforowy, następnie wlewa się stal do drugiego pieca gdzie się top wykańcza. Sposób ten ma jeszcze poważne niedogodności i wszystkie nowe procesy fosforowe posługują się piecami przechylnymi. W sposobie Dortmunder Union i witkowickim jest jeden piec przechylny, w sposobie huty Królewskiej po ściągnięciu żużla fosforowego przelewa się stal do drugiego pieca przechylnego dla wykończenia.

Martinowski żużel fosforowy zawiera 18—24% P_2O_5 a rozpuszczalność w 2% kwasie cytrynowym dochodzi do 97—98%, podobnie jak w tomasynie konwertorowej. Żużel martinowski nie jest jednak co do składu chemicznego identyczny z konwertorowym, zawiera zwykle mniej wapna a więcej krzemionki.

W procesie tomasowskim daje się stosunkowo dużo wapna, ażeby przeprowadzić odfosforzenie jak najszybciej. Powstaje żużel gęsty, co jednak nie przeszkadza w świeżeniu, w którym bierze udział bezpośrednio wdmuchiwane powietrze. W piecu martinowskim świeżenie zachodzi za pośrednictwem żużla, oddzielającego roztopiony metal od atmosfery gazowej. Gdyby żyżel martinowski zawierał zbyt wiele wapna, to świeżenie takim gęstym żużlem przeciągałoby się nadmiernie z powodu zwolnionej dyfuzji.

Jeżeli chodzi o krzemionkę, to w normalnym surowcu tomasowskim powinno być krzemu jak najmniej (0,3—0,4%), natomiast w piecu martinowskim można przerabiać i są przerabiane rzeczywiście surówki o znacznie większej zawartości krzemu, a ponadto w rudzie użytej do świeżenia wprowadza się jeszcze pewną ilość krzemionki.

Stąd też tomasyna konwertorowa zawiera normalnie 8—10% SiO_2, 48—50% CaO, a martinowska 12—16% SiO_2 i 36—44% CaO. Stosunek zawartości tych dwóch składników jest rzeczą bardzo ważną ze względu na skład mineralogiczny żużla a w konsekwencji na jego rozpuszczalność w kwasie cytrynowym.

Badania struktury i składu mineralogicznego tomasyny były prowadzone od dawna. Rozpoczęli je Hilgenstock oraz Stead i Ridsdale w latach 1883-87, potem prowadzili Kroll, Blome, Houdremont, Bainbridge, Dunkel, wreszcie w ostatnich latach (1928-32) Süllwald, Körber, Trömel i Schneiderhöhn. Badania te doprowadziły do wykrycia i scharakteryzowania całego szeregu związków składających się z P_2O_5, CaO i SiO_2. Ustalono, że najkorzystniejszym ze względu na rozpuszczalność jest silikokarnotyt o wzorze

---

[1]) W. Kuczewski, Hutnik 8. 224—30. (1936).
[2]) I Polski Kongres Inżynierów we Lwowie 1937. Zbiór referatów, str. 143.
[3]) Przegląd Techniczny 1929, str. 55.
[4]) Stahl u. Eisen 52. 1281. (1932).

$5CaO . P_2O_5 . SiO_2$, zatem ten związek jest właściwym pożądanym składnikiem tomasyny, a nie jak przedtem przypuszczano fosforan czterowapniowy $4CaO . P_2O_5$. Stwierdzenie to doprowadziło do ustalenia, że tomasyna powinna zawierać conajmniej 1 SiO_2 na 5 CaO. Okazało się, że tomasyna konwertorowa ma zwykle ten współczynnik krzemowy za niski, tj. za mało krzemionki zawiera, i w ten sposób zostało wyjaśnione znaczenie wypróbowanego empirycznie sposobu poprawiania rozpuszczalności tomasyny przez dodatek piasku do konwertora.

Badaniem żużli martinowskich zajął się po raz pierwszy dopiero Schneiderhöhn [4]). Stwierdził on, że składniki mineralogiczne są te same co w żużlu konwertorowym, a główne znaczenie ma silikokarnotyt. W żużlu martinowskim współczynnik krzemowy jest zawsze dostatecznie wysoki, więc nie ma potrzeby dodawania piasku, natomiast może być zamało wapna.

Badania mikroskopowe wyjaśniły także znany oddawna wpływ fluorytu na rozpuszczalność P_2O_5. Fluoryt jest dodawany czasem do żużla jako środek upłynniający go, dla przyspieszenia wytopu. Jednak w takim żużlu fosfor zostaje związany w formie fluoroapatytu $3Ca_3P_2O_8 . CaF_2$, bardzo trudno rozpuszczalnego. Podobne zjawisko choć w mniejszym stopniu zachodzi przy działaniu pary wodnej na płynny żużel, np. przy chłodzeniu żużla wodą. Powstaje hydroksyapatyt również trudno rozpuszczalny.

Nie wyjaśniono natomiast dotąd wpływu szybkości ostygania na rozpuszczalność P_2O_5. Pomimo wysunięcia kilku hipotez w dotychczasowych badaniach nie znaleziono ostatecznego wytłumaczenia tego zjawiska, a Schneiderhöhn nawet zaprzecza jego istnieniu. Zdaje się jednak, że zgodnie z wielu opublikowanymi już obserwacjami zależność taka rzeczywiście zachodzi.

Dalszy postęp badań struktury żużla fosforowego pozwoli niewątpliwie uniknąć zdarzających się czasem wypadków powstawania żużla o dużej zawartości fosforu ogólnego, ale o małej rozpuszczalności w kwasie cytrynowym, np. 20% zamiast 95%.

Wyniki dotychczasowe pozwalają w każdym razie stwierdzić, że zarówno w żużlu konwertorowym jak w martinowskim właściwą substancją fosforonośną jest silikokarnotyt występujący jako samodzielny składnik mineralogiczny (jako odrębna faza stała). Zatem własności nawozowe obu rodzajów żużla muszą być jednakowe, a mączkę nawozową otrzymaną z nich można określać wspólną nazwą tomasyny, oceniając wartość jej tylko według ilości P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym.

Możliwości produkcji tomasyny w stalowniach polskich nie są obecnie w pełni wyzyskane. Z czynnych pięciu pieców przechylnych [2]) tylko jeden pracuje stale na proces fosforowy, a produkcja tomasyny wynosiła w r. 1936 zaledwie 4 tys. t., w r. 1937 ok. 6 tys. t [1]). Stan ten powinien jak najprędzej ulec zmianie, ponieważ możliwości wytwarzania surówki fosforowej z rud obecnie dostępnych nie są wcale wyczerpane, a prowadzenie procesu fosforowego jest korzystne nie tylko ze względu na gospodarkę surowcową kraju, ale także przynosi bezpośrednie zyski hutom pozwalając na znaczne odpisy za żużel zmniejszające koszt wytwarzania stali. Wreszcie trzeba stwierdzić, że rozszerzenie produkcji tomasyny krajowej nie grozi konkurencją innym producentom nawozów fosforowych ponieważ powinno mieć za skutek przede wszystkim zmniejszenie znacznego dzisiaj przywozu tomasyny zagranicznej.

Na zakończenie należy poruszyć jeszcze jedną sprawę: tomasynę można wytwarzać nie tylko z fosforu zawartego w rudach, ale także z fosforu dodanego do namiaru wielkiego pieca w formie fosforytów. Dodawanie fosforytów praktykuje się czasami jako sposób regulacji zawartości fosforu w surówce (najczęściej odlewniczej); ilości fosforytów przerabiane u nas w ten sposób są minimalne, bez znaczenia. Można jednak wyobrazić sobie wytwarzanie surówki fosforowej przy pomocy fosforytów w znaczniejszych ilościach [2]). Należy jednak wziąć pod uwagę, że przeróbka tym sposobem, jak każdym innym, jest tym korzystniejsza im bogatszy w fosfor materiał się przerabia i poniżej pewnej procentowości nie może się opłacać. Brak dotąd jakichkolwiek danych do obliczenia opłacalności przeróbki surowych fosforytów krajowych tym sposobem, w każdym razie należy podkreślić, że ze względu na dużą zwykle zawartość krzemionki w rudach, fosforyty zawierające węglan wapnia nadawałyby się lepiej do przerobu w wielkim piecu niż fosforyty z przeważającą krzemionką. Wreszcie trzeba pamiętać o tym, że tomasyna zawiera znaczną ilość żelaza i manganu, które przy nawożeniu zostają stracone i z tego powodu może być korzystniejsze przerobienie fosforytów jakąś inną metodą, która nie pociąga za sobą straty metali. G. Trömel [3]) oblicza, że w Niemczech przy produkcji tomasyny ok. 2 milj. t rocznie traci się 200 tys. t żelaza i 90 tys. t manganu.

Pozostawiając na razie na uboczu sprawę przeróbki fosforytów w hutach żelaznych, należy stwierdzić, że tomasyna może być produkowana w Polsce w ilościach znacznie większych niż obecnie i że martinowski proces fosforowy powinien być stosowany jak najszerzej, a przynajmniej w stopniu umożliwiającym pełne wykorzystanie zapasów fosforu znajdujących się w rudach krajowych.

---

[1]) Arch. Eisenhüttenw. 5. 9. (1931/32).

[2]) W. Kuczewski, I Polsk. Kongr. Inż. we Lwowie, Zbiór ref. str. 156.

[1]) Według danych Zakładów Tomasfosfatowych S. z. o. o..

[2]) W Niemczech przerobiono w ten sposób w r. 1936 ok. 10% całkowitej ilości importowanych fosforytów. (P. Reichardt, Stahl u. Eisen, 57. 1108. 1937).

[3]) Stahl u. Eisen 57. 1213—16. (1937).

DYSKUSJA

Dyr. Inż. Z. Roehr, (W. Hajduki. Wspólnota Interesów). Produkcja tomasyny martinowskiej jest większa od podanej przez referenta. Podjęła ją również Wspólnota Interesów. W referacie przesądzono sprawę reaktywowania procesu tomasowskiego w Polsce — zdaje się przedwcześnie. Wiadomo bowiem, że koszt jego jest mniejszy niż sposobu martinowskiego. Nie znamy dzisiaj faktów, które skłoniły hutę Piłsudski do zatrzymania konwertorów. W przypadku huty Pokój w 1924 r. odegrała rolę inflacja i od-

rzucenie stali tomasowskiej przez P. K. P. — Muszą być zbadane źródła surowcowe, bo możliwe jest, że mamy znacznie większe zapasy rud darniowych niż się zwykle przypuszcza. — Dzisiaj mogą zaistnieć przesłanki, które nam pozwolą powrócić do procesu tomasowskiego. — Mowca zaznacza, iż cała sprawa Corby, to nieporozumienie. Ruda stamtąd, która ma po wyprażeniu 48% Fe nie jest rudą ubogą w porównaniu z naszymi. Nieprawda, że warunki zalegania są ciężkie — może tak się wydaje Anglikom. Pod 13 metrami gliny zalega 3 m rudy. Przykładu Corby nie można przenieść na warunki polskie.

Dr T. Piechowicz. Zapasy rud darniowych — stwierdzone i prawdopodobne — w ilości 6 200 000 ton podałem według inż. Kontkiewicza. Zapasy „możliwe" są znacznie większe, ale o nich właściwie nic nie wiemy. Koszt procesu tomasowskiego jest rzeczywiście uważany za niższy, a dzisiejsze przeszkody mogą zniknąć, ale teraz nie można powiedzieć ażeby istniały warunki dla budowy stalowni tomasowskiej. — Co do Corby, to powiedziałem właśnie, że ruda tam jest łatwo dostępna i że sprawy tej nie można przenosić na nasz grunt.

Dyr. Inż. Schaetzel. (Chorzów Z. F. Z. A.): Dzisiejsze ciekawe zebranie pozwala wyrobić nam pewien sąd o zastosowalności naszych fosforytów. Dadzą się one racjonalnie przerabiać na drodze termicznej i mokrej. Niestety dzisiaj zużytkowuje się je w sposób niewłaściwy sprzedając po zmieleniu jako nawóz fosforowy. Wartość użytkowa tomasyny jest blisko trzykrotnie wyższa od wartości użytkowej doskonale zmielonego fosforytu o tej samej % zawartości P_2O_5. Nieuświadomieni jednak częstokroć rolnicy kupują nawóz najtańszy. Należy wziąć pod uwagę, że tylko jedna firma P. W. P. w Kielcach posiada młyny przystosowane do odpowiedniego przemiału fosforytów. Poza produktem tej firmy znajduje się jednak na rynku mączka fosforytowa nieodpowiednio zmielona a często i farbowana dla upodobnienia jej do tomasyny. Mączka ta stosowana jako nawóz daje efekt minimalny lub żaden, co podkopuje u małorolnych zaufanie do stosowania nawozów sztucznych w ogóle. Wznosząc się ponad interesy poszczególnych firm i oceniając zagadnienie zużytkowania fosforytów zgodnie z interesami gospodarczymi kraju, należy się starać o wycofanie surowej mączki fosforytowej jako nawozu i dążyć do racjonalniejszego zużytkowania fosforytów krajowych.

Inż. Czarnecki (P. W. P. Kielce) zaznacza iż wedle badań prof. Vorbrota przyjmując w tomasynie wykorzystanie P_2O_5 na 100%, wykorzystanie w mączce fosforytowej wynosi 70%.

Dr Morawiecki (Warszawa) wyjaśnia iż cyfry podane przez Dyr. Schaetzla są zgodne i odnoszą się do pierwszego roku wegetacji po nawożeniu. Dane Inż. Czarneckiego tyczą się okresu trzyletniego.

Doc. Dr Strzemieński (Kraków U. J.): Wbrew niektórym poglądom ujawnionym na zebraniu mowca z naciskiem zauważa, że kwestia opłacalności stosowania fosforytów krajowych ma znaczenie zasadnicze. Podwyższenie cen, które mogłoby być następstwem autarkicznej polityki surowcowej, rolnictwo nie zniesie. Mowca wypowiada się za eksploatacją raczej fosforytów niezwiskich, po ich jeszcze gruntowniejszym zbadaniu. Eksploatacji złóż rachowskich na większą skalę należy zaniechać ze względu na szczupłość zapasów, które gdyby miały pokryć całkowicie dziesiejsze krajowe zapotrzebowanie wystarczą zaledwie na kilka lat. W sprawie złóż fosforowych centralnej Polski nie powinny zapaść żadne dalej idące decyzje, przed ich gruntownym zbadaniem geologicznym i oszacowaniem zapasu. Opinia ta powinna znaleźć wyraz w rezolucji zebrania.

Dyr. Inż. Schaetzel, odczytuje rezolucje, które Zebranie przyjmuje z tym, że ostateczną redakcję powierza się Zarządowi Sekcji Przem. Nieorg.

Przed zakończeniem zebrania *Dyr. Dr Roga* (Warszawa) zawiadamia zebranych, że staraniem Zw. Inż. Chem. odbędzie się w lutym 1938 r. w Warszawie zebranie na temat: Zagadnienie przemysłu chemicznego w Okręgu Centralnym.

R E Z O L U C J E

Zebrani na konferencji zwołanej przez Sekcję Przemysłu Nieorganicznego Związku Inż. Chemików Rzeczypospolitej Polskiej w Katowicach dnia 12 grudnia 1937 r. zlecają Sekcji Fachowej tegoż Związku przedłożenie miarodajnym czynnikom następujących uchwał:

1. Zebrani stwierdzają, że eksploatacja krajowych fosforytów jako podstawowego surowca dla przemysłu fosforowego stanowi konieczność i że ingerencja czynników rządowych w tym kierunku jest niezbędna. — Jako pierwszy krok w tym kierunku uważają Zebrani jak najszybsze reaktywowanie Komisji fosforytowej z tym, że Komisja ta zajęłaby się w pierwszym rzędzie dokładnym zbadaniem złóż fosforytowych rachowskich oraz okolicznych tak co do ilości, jak i jakości. — Ponieważ złoża niezwiskie nie mogą być dotychczas eksploatowane głównie z powodu trudności komunikacyjnych, zebrani apelują do Władz państwowych o ingerencję w kierunku ułatwienia eksploatacji. — Zebrani uważają za wskazane powołanie do powyższej Komisji Delegata Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Zw. Inż. Chemików Rzeczypospolitej Polskiej.

2. Zebrani uważają, że ograniczone źródła surowców dla przemysłu fosforowego w Polsce zmuszają nas do zwrócenia uwagi na wszystkie możliwości uzyskania tego surowca a więc między innymi i na gospodarkę kostną. Ponieważ duża ilość kości marnuje się w Polsce na skutek zbyt małego uświadomienia i zainteresowania się tym problemem ze strony szerokich mas ludności, zwracają się zebrani do Władz miarodajnych o wydanie odpowiednich zarządzeń, które by położyły kres marnotrawstwu tego cennego surowca. — Równocześnie zebrani apelują do Władz o wydanie zakazu wywozu kości.

3. Zebrani stwierdzają konieczność tak ze względów gospodarczych jak i obronnych Państwa podjęcia produkcji fosforu elementarnego, którą na wypadek braku inicjatywy prywatnej zainicjować winny Władze Państwowe w jednej z podległych sobie fabryk.

4. Zebrani stwierdzają konieczność popierania prac badawczych, mających na celu wykorzystanie krajowych surowców fosforowych.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

Polska

Wzrost koniunktury w różnych gałęziach przemysłu polskiego podają wskaźniki Instytutu Badania Koniunktur. Podajemy je w skróceniu poniżej (1928 = 100) (Koniunktura Gosp. 7. 3. 1938).

	1932 r.	1936 r.	1937 r.
Górnictwo (wydobycie)			
Węgiel kamienny	70	72	88
Ropa naftowa	75	69	68
Ruda żelazna	11	66	111
Ruda cynkowa i ołowiana	22	31	45
Hutnictwo (produkcja)			
Żelazne	37	79	102
Cynkowe	52	57	67
Przemysł przetwórczy (przepracow. robotniko-godz.)			
Metalowy i maszynowy	44	75	95
Chemiczny	75	92	108
Mineralny	40	73	84
Drzewny	46	73	86
Budowlany	20	32	46
Włókienniczy	58	73	80
Odzieżowy	54	72	75
Skórny	73	97	102
Spożywczy	67	69	77
Papierniczy	81	100	112
Poligraficzny	74	86	94

P.

* * *

Wytwórczość hutnictwa cynkowego i ołowianego według danych tymczasowych (Polska Gosp. 19. 49. 1938) przedstawia się następująco:

	1936 r.	1937 r.	wzrost
Cynk muflowy i elektrolit.	93 tys. t	107 tys. t	+16%
Kwas siarkowy	154 tys. t	212 tys. t	+37%
Ołów surowy	15 tys. t	18 tys. t	+17%

P.

* * *

W hutnictwie żelaznym nastąpił w r. 1937 znowu znaczny wzrost produkcji w porównaniu z rokiem poprzednim. Surówki wyprodukowano 724 tys. t (w 1936 r. 584 tys. t — wzrost o 24%), stali 1448 tys. t (w 1936 r. 1140 tys. t — wzrost o 27%). Udział poszczególnych przedsiębiorstw w produkcji surówki jest: H. Pokój 37%, Wspólnota Int. 33%, Modrzejów 11,5%, H. Bankowa 11,5%, Starachowice 7%, w produkcji stali: Wspólnota Int. 43%, H. Pokój 20%, H. Bankowa 19%, Modrzejów 11%, Ostrowiec 4,5%, Starachowice 2,5%.

26 stycznia uruchomiono drugi wielki piec w hucie Siemianowice (dawn. Laura), na marzec zapowiedziane jest uruchomienie wielkiego pieca w Ostrowcu.

P.

* * *

Przemysł węglowy w r. 1937. (Polska Gosp. 9. 178-9. 1938):

	1936 r	1937 r	wzrost
Wydobycie węgla	29 748 tys. t	36 218 tys. t	+ 22%
Produkcja koksu	1 616 tys. t	2 126 tys. t	+ 32%
Produkcja brykietów	167 tys. t	209 tys. t	+ 25%

P.

* * *

Sytuacja przemysłu naftowego w r. 1937. (Polska Gosp. 19. 179. 1938):

	1936 r.	1937 r.	różnica
Wydobycie ropy	511 tys. t	501 tys. t	— 2%
Wydob. gazów ziemn.	483 mil. m³	529 mil. m³	+ 10%
Przerób ropy w rafin.	489 tys. t	498 tys. t	+ 2%
Produkcja benzyny	88 tys. t	90 tys. t	+ 2%
Produkcja nafty	145 tys. t	145 tys. t	—
Produkcja ol. g. i nap.	98 tys. t	102 tys. t	+ 4%
Produkcja olej. smar.	53 tys. t	46 tys. t	— 13%
Produkcja parafiny	9 tys. t	9 tys. t	—
Produkcja gazoliny	38 tys. t	39 tys. t	+ 3%
Produkcja płyn. gaz.	1,6 tys. t	2 tys. t	+ 25%

P.

* * *

W fabryce Chorzowskiej uruchomiono 1 lutego drugi piec karbidowy, nieczynny od szeregu lat. *P.*

* * *

Jak nam donoszą z M. S. W. z dniem 1 stycznia br. pojawiły się „Wiadomości Techniczne Uzbrojenia“ (dawniej dodatek do Przeglądu Artyleryjskiego) jako samodzielny kwartalnik. Adres administracji: Warszawa, ul. Ludna 13/15. — Prenumerata 6.80 zł rocznie.

Red.

Stany Zjednoczone A. P.

Prezesem Amerykańskiego Twa Chemicznego na rok 1938 został wybrany w dniu 15 grudnia 1937 r. Charles A. Kraus. *J. W.*

* * *

Komitet kontrolny amunicji St. Zj. przyznał agentom niemieckiej kompanii Zeppelinów na rok, zaczynający się 1 listopada 1937 r., kontyngent 17 900 000 stóp sześciennych (= 507 000 m. sześć.) helu. Hel zostanie użyty w sterowcu, budowanym dla komunikacji transatlantyckiej w miejsce „Hindenburga“. *J. W.*

* * *

Herbert Freundlich, poprzednio wicedyrektor Kaiser Wilhelm Institut für physikalische Chemie, Berlin Dahlem i profesor chemii koloidów w Uniwersytecie Berlińskim, później współpracownik Donnan'a w University College w Londynie, mianowany został profesorem chemii koloidów w University of Minnesota, w Minneapolis, z dniem 1 stycznia 1938 r.

J. W.

* * *

Badania nad cyną. Publikacje o stopach cyny można otrzymać darmo. Adres: International Tin Research and Development Council, U. S. Representative, 149 Broadway, New York, N. Y. U. S. America.

Tytuły publikacyj są:

No 61. The constitution of tin rich antimony-cadmium-tin alloys.

No 62. A study of the mechanical properties of tin-rich antimony-cadmium-tin alloys.

No 63. The corrosion of tin in nearly neutral solutions.

No 64. Surface tension and viscosity phenomena in tinplate manufacture. *J. W.*

* * *

Największą fabrykę fosforu elementarnego puściła ostatnio w ruch Monsanto Che-

mical Co. w miejscowości Monsanto, w stanie Tennessee. Skałę fosforową najpierw się spieka, potem miesza z koksem i ładuje do pieców ogrzewanych elektrycznie za pomocą łuku na elektrodach węglowych. Fosforany redukują się węglem, wydzielając fosfor. Piasek tworzy z wapnem skały żużel. Żelazo obecne w skale tworzy ferro-fosfor. Związek ten oraz żużel w stanie stopionym odpuszcza się w stanie stopionym w pewnych odstępach czasu u podstawy pieca. Fosfor zbiera się pod wodą po przedestylowaniu i ochłodzeniu. Z niego wyrabiają następnie kwas fosforowy, lecz już w Anniston, w stanie Alabama. W innej fabryce, mianowicie w Monsanto Chemical Co. wyrabia się dalej z kwasu fosforowego fosforany Na, Ca, NH_4 i inne. Rozbudowanie towarzystwa umożliwione zostało rozległymi pracami badawczymi. W 1936 r. kompania inwestowała 16,5% czystych dochodów w pracach badawczych. *J. W.*

Anglia

Produkcja aluminium British Aluminium Co. posiadającego dwie fabryki, wyniosła w ubiegłym roku 18 000 t. *Red.*

* * *

W Anglii nowy 30 000 t parowiec otrzymał kominy z aluminium. Jest to pierwszy wypadek zastosowania aluminium do tego celu. *Red.*

* * *

Nową fabrykę magnesu uruchamia w St. Helens angielska firma Lancashire Metal Sublimation Co. *Red.*

Australia

Produkcję magnesu w Australii ma rozpocząć angielska firma British Aluminium Co. *Red.*

Austria

W Austrii produkcja aluminium wyniosła w roku ubiegłym ok. 3 500 t. *Red.*

Estonia

Fabryka superfosfatu powstanie w Estonii w przeciągu 1938 r. Będzie ona oparta o własny surowiec. Zdolność produkcyjna wyniesie 35 000 t. *Red.*

Francja

Zdolność produkcyjna 3 francuskich fabryk magnezu oceniana jest na 1 500 t rocznie. *Red.*

Japonia

Japońska wytwórnia stopów metali lekkich Tokushu Kinzoku K. K. przystąpiła wraz z drugą firmą do budowy nowej fabryki, która ma produkować 600 t stopów metali lekkich rocznie. Cała produkcja przeznaczona jest dla przemysłu wojennego. *Red.*

* * *

Zapotrzebowanie aluminium w Japonii w 1938 r. obliczane jest na 40 000 t, z których 10 — 15 000 może być pokryte własną produkcją. *Red.*

* * *

Japońska Sp. Akcyjna Nippon Soda powiększa trójkrotnie swoją fabrykę magnezu. *Red.*

* * *

Nową fabrykę superfosfatu uruchomiono w Tsurumi. Jej zdolność produkcyjna wyniesie 20 000 t rocznie. *Red.*

* * *

60 000 t tomasyny rocznie produkować będzie od stycznia br. japońska firma Nippon Kokan K. K. *Red.*

Rumunia

Zapotrzebowanie na aluminium i stopy aluminiowe wyniosło w Rumunii w ubiegłym roku ok. 8000 t, co pokryto przywozem z Francji, Niemiec, Włoch, Anglii i Szwecji. Równocześnie rozpatrywane są możliwości krajowej produkcji z własnych boksytów (50 — 75% Al_2O_3). *Red.*

Szwecja

Roczna produkcja magnezu w Szwecji wynosi ok. 700 t. *Red.*

Z. S. S. R.

Jak donosi pismo Industria Naukowy Instytut Badawczy dla środków nawozowych w Z. S. S. R. prowadzi prace nad otrzymywaniem kwasu fosforowego z chybińskich apatytów. Instytut już w br. chce przystąpić do prób na skalę półtechniczną. *Red.*

PRZEGLĄD LITERATURY

KONDENSACJA FENOLI Z FORMALDEHYDEM. *F. S. Granger. Industr. and Engin. Chem. 1937. nr 8, str. 860 — 866.*

Obecny artykuł ogranicza się do faktów empirycznych dotyczących samego tylko żywicowania tj. produktów pierwotnej reakcji, gdzie stosunek formaldehydu do fenolu jest zawsze stały. Rozważania nad bezpośrednim żywicowaniem mieszanin fenol-formaldehyd, gdzie stosunek składników określony jest warunkami kondesacji i teoretyczne zagadnienie struktury cząsteczkowej będą tematem późniejszych artykułów.

Wiele zebranego materiału podane jest łącznie, ogólnie. Najważniejsze wnioski są następujące:

Żywicowanie przeprowadzone jest powoli przy pomocy samego tylko ciepła i przyśpiesza się je alkalinizując lub zakwaszając, co stanowi dwie główne metody kondensacji. Opisane zostają charakterystyki każdej z tych metod.

W warunkach alkalicznych, szybkość żywiczenia jest w dużym stopniu niezależna od stężenia katalizatora, lecz zmienia się znacznie przy różnych stosunkach składników; w warunkach kwaśnych odwrotne zjawisko ma miejsce.

Otrzymuje się trzy typy żywic — niespiekające, na pół spiekające i w wysokim stopniu spiekające. Gdy stosunek składników jest stały, stopień spiekalności jest niezależny od metody kondensacji i określony jest stosunkiem składników i ilością wolnych pozycyj orto i para w cząsteczce fenolu.

Szczegółowo opisane są nadania, które umożliwione zostały zaopatrzeniem się w czyste dwualkohole orto

i para krezolu. Przy pomocy ich otrzymano dane, jak np. empiryczne sformułowanie reakcyj żywiczenia i cząsteczek żywicy i stopień ostatecznego odwodnienia, ściśle w pobliżu 2 cząsteczek wody na cząsteczkę dwualkoholu, lub jedną na cząsteczkę pierwotnie związanego formaldehydu.

Lig.

AKRYLANY I METAKRYLANY. *Dr E. Trommsdorff. Reichstreffen der Deutschen Chemiker, z Ang. Chem. 1937 r., nr 31, str. 638.*

Polimernym akrylanom i metakrylanom przypisuje się, z powodu ich charakterystycznych i niezwykłych cech duże znaczenie. Zdolność polimeryzacyjna kwasów akrylowych i kwasów metakrylowych jest większa niż pokrewnych związków winylowych. Ponieważ przy polimeryzacji nie występują żadne poboczne reakcje, a powstałe produkty tworzą związki nadzwyczaj stałe, przeto można otrzymać polimery o wysokim stopniu polimeryzacyjnym, których ciężar molekularny według Staudingera dochodzi do kilku setek tysięcy, zależnie od wymagań technicznych i przeznaczenia polimeru.

Reakcja polimeryzacyjna, będąca reakcją łańcuchową, jest prowadzona i przyśpieszona za pomocą katalizatorów, a hamowana za pomocą antikatalizatorów.

Technicznie najważniejsze sposoby polimeryzacji są następujące:

Polimeryzacja bez środków rozcieńczających np. wytwarzanie bloków, polimeryzacja w formach.

Polimeryzacja w obecności środków rozcieńczających i rozpuszczających np. wytwarzanie rozczynów, koloidów, wodnych dyspersji, proszkowanie i ziarnkowanie.

Z materiałów syntetycznych ważne są przede wszystkim polimery estrowe niższych alkoholi. Są one materiałami termoplastycznymi z charakterystycznym dla każdego estru punktem zmiękczania, znajdującym się między —40° a +100°. Powyżej tego punktu masa ta staje się podobna kauczukowi pod względem plastyczności i ciągliwości, zależnej zresztą od stopnia polimeryzacji. Cechuje je zupełna przeźroczystość.

Chemiczna odporność, niezmienność w czasie magazynowania, wytrzymałość na światło i słotę jest niezwykle duża, a zmydlanie postępuje u akrylanów o wiele powolniej niż przy polimernych estrach winylowych i celulozowych. Metakrylany wcale nie ulegają zmydleniu, a ich wytrzymałość na ciepło jest bardzo duża. Również przy rozkładzie termicznym nie wydzielają one żadnych kwasów. Pęcznienie i przepuszczanie pary wodnej nie stoją tu w związku ze sobą i są bardzo małe.

Jako przykłady zastosowania polimerów referent omówił szkło bezpieczeństwa, masy do pokrywania kabli, lakiery i międzywarstwy, szkło organiczne itd.

Lig.

NEOPREN. *Victor Lefebure. Chimie et Industrie 1937, nr I, T. 38, str. 197.*

Na ostatniej konferencji na Wystawie Neoprenu, dr C. F. Flint omówił lateks neoprenowy. Jest to jedyny lateks syntetyczny, który można z łatwością otrzymać w Anglii. Zawiera on 45% chloroprenu spolimeryzowanego, olean sodowy, amoniak oraz antioksydator. Na ogół można tu dodawać emulsji używanych z lateksem naturalnym, jednakże dodatek do nich czynników wulkanizacyjnych nie jest konieczny. Dobrze jest stosować lateks ten z czynnikami dyspergującymi, stabilizatorami koloidów. Lateks neoprenowy schnąc, daje przejrzystą warstewkę neoprenu, podobną do kauczuku wulkanizowanego, ale posiadającą szczególnie godne uwagi własności przy starzeniu się. Cząsteczki lateksu neoprenowego są ok. 10 razy mniejsze od cząsteczek lateksu kauczuku naturalnego. Jest to korzystnym specjalnie gdy chodzi o impregnację materiałów porowatych. Odporny jest on na utlenianie, wpływ ciepła i olei; nie przepuszcza wody, zaś gazy nie dyfundują przezeń. Ponadto jest niepalny. Lateks neoprenowy może zastąpić naturalny w fabrykacji części zanurzanych w płynach, gąbek, tkanin nieprzemakalnych, skór syntetycznych, jako lepiszcze do produktów formowanych z azbestu itd. *Lig.*

O MASACH SZTUCZNYCH ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM PRZEMYSŁU GUMOWEGO. *Dr R. Schwartz. Deutsche Kautschuk Gesellschaft, z Angew. Chemie, 1937, nr 33, str. 699.*

Najważniejszymi w technice z polimeryzowanych żywic sztucznych są polimery połączeń winylowych, na których studiowano reakcję polimeryzacji. Składają się one z cząsteczek nitkowatych, których postaci i ułożenia do dziś dokładnie nie znamy. Kauczuk przy ciągnieniu wykazuje pewną krystalizację, które to zjawisko znacznie wyraźniejszym jest u Oppanol'u B, będącego w przeciwieństwie do kauczuku węglowodorem nasyconym. Żywice winylowe są termoplastami, czyli, że podwyższenie temperatury nie powoduje tu zmian chemicznych. Ponadto żywice winylowe na skutek tego, iż nie mają podwójnych wiązań nie dadzą się wulkanizować.

Żywice winylowe w przemyśle gumowym nadają się do zastąpienia gumy utwardzonej, zaś miękkie elastyczne masy sztuczne mogą zastępować gumę miękką. I tak stosuje się zamiast gumy utwardzonej: polistyrol do wyrobu grzebieni, igelit na skrzynki akumulatorowe, rury, pręty itp. Zamiast gumy miękkiej stosują przede wszystkim estry kwasu akrylowego, oppanole, igelit, mowilit i powimal.

Duże znaczenie znalazł igelit dzięki temu, że przez dodatek środków zmiękczających może być otrzymywany w różnych stopniach miękkości. Taki igelit starzeje się bardzo powoli i jest bardzo wytrzymały na działanie chemikaliów. Stosowany jest dziś do wyrobu uszczelnień, węży, sznurów pełnych, w przemyśle kabli itd.

Alkohol poliwinylowy i poliwimal z dodatkami odpowiednich zmiękczaczy, nadają się szczególnie na węże gumowe i uszczelnienia.

Akronale i oppanole w przeciwieństwie do igelitu są miękkie i posiadają pewne zalety w stosunku do kauczuku (akronale: wytrzymałość na oleje i benzyny; oppanole: wytrzymałość na chemikalia i dużą stałą dielektryczną). Materiały te są trwałe na starzenie się. Można ich używać samych lub zmieszanych z kauczukiem naturalnym. *Lig.*

PRZEMYSŁ MAS PLASTYCZNYCH W ANGLII. *Die chemische Industrie. 1937, nr 40, str. 899—900.*

Wartość produktów gotowych, dostarczonych przez angielski przemysł mas plastycznych wzrosła z 6,24 mil. £ w r. 1934 na 7,28 mil. £ w r. 1935. Liczba pracowników tegoż przemysłu wzrosła z 19 349 na 22 519

osób. Koszty zużytych surowców, paliwa i prądu wzrosły z 2,87 mil. £ w r. 1934 na 3,35 mil. £.

W odpowiednich tabelach przedstawiono ilości i wartości poszczególnych gatunków półproduktów jak proszków do prasowania, bloków itd., wyprodukowanych w latach 1934 i 1935.

Import żywic sztucznych do Anglii wyniósł 20 600 cwts o wartości 75 300 £. Głównymi importerami były Niemcy i Stany Zjednoczone.

Na koniec podano w tabeli zestawienie odnoszące się do angielskiego eksportu żywic sztucznych.

Lig.

SPRAWOZDANIE. *The Plastics Bulletin (1937).*

O znaczeniu nowych tworzyw — materiałów plastycznych może świadczyć rozwijająca się ich literatura. Ostatnio pojawiły się dwa nowe czasopisma wydawane w Londynie „New Journal Plastics" i „The Plastics Bulletin".

Ostanie z tych dwu czasopism jest tygodnikiem i przynosi wszelkie nowości z dziedziny mas plastycznych w niewiele dni po ich zaistnieniu. Poza tym czasopismo to jest doskonale redagowane i posiada znakomitych współpracowników w całym świecie.

Prócz wiadomości handlowych odnośnie mas sztucznych i surowców dla nich — podaje ono krótkie wiadomości odnośnie wyrobu mas sztucznych i ich przeróbki na całym świecie, nowych ich zastosowań, a na koniec podaje wiadomości patentowe.

Dla chcącego posiadać świeże wiadomości z dziedziny przemysłu mas plastycznych, pismo jest niezbędne. *Lig.*

WYBÓR BARWIKÓW DO MAS PLASTYCZNYCH. *J. Delorme inż. chem. Rev. Gén. des Matiers Plastiques. 1937, nr 3, str. 89.*

Przy wyborze barwników dla mas plastycznych trzeba rozważyć dwa zasadnicze wypadki; w pierwszym barwi się masę, będącą surowcem fornierskim, w drugim barwi się przedmioty wykończone, płyty, pręty itd., przy czym warstwa barwna jest tu tylko powierzchnią.

Masę barwić możemy barwnikami organicznymi lub pigmentami nieorganicznymi. Przy stosowaniu pierwszych, rzeczą zasadniczą jest rozcieńczenie barwnika w masie. Autor podaje barwniki, stosowane do celuloidu, octanu celulozy, mas kazeinowych, bakelitu i mas bakelitowych, mas mocznikowo-formaldehydowych, wyciągając przy tym odpowiednie wnioski. W ten sam sposób omawia i pigmenty nieorganiczne.

Z kolei przechodzi do barwienia powierzchniowego przedmiotów celuloidowych, octanowo - celulozowych, kazeinowych i żywic syntetycznych. *Lig.*

OTRZYMYWANIE WODY DESTYLOWANEJ PRZY POMOCY MAS SZTUCZNYCH. *G. Newton. Plastics (1937), nr 2, str. 59—60.*

Ostatnio poczyniono nowe odkrycie z dziedziny wiedzy czystej, które może znaleźć zastosowanie i dla przemysłu. Jest nim nowy sposób oczyszczania wody zawierającej sole, wód odciekowych oraz innych wód zanieczyszczonych, które to oczyszczanie można było dotychczas przeprowadzać jedynie drogą destylacji. Woda oczyszczona nową metodą jest równie czysta jak woda destylowana.

Trzy lata temu Morgan, Magson i Holmes podjęli pewne ciekawe badania z dziedziny żywic sztucznych. Znaną jest rzeczą, że zarówno fenol jak i jego homologi ogrzewane z formaliną tworzą żywice sztuczne. Jedne z takich żywic, które określimy mianem żywic A, otrzymuje się z formaldehydu ogrzewając go z fenolo-taniną. Żywice, które określamy mianem żywic B, otrzymuje się z pochodnych aniliny. Wymienieni badacze otrzymali żywice A i B, proszkowali je i mieszali. Mieszaninę taką upychali w rurce otwartej z obu końców i przepuszczali przez tego rodzaju filtr, pionowo ustawiony, wodę, zawierającą chlorek sodu. Woda przechodząca była tak czystą jak woda destylowana.

Zjawisko powyższe z punktu widzenia chemicznego i fizycznego nie jest zrozumiałym. Jedno jest pewnym, a mianowicie, że żywica A zatrzymuje jon sodu, zaś żywica B jon chlorowy. Całe zjawisko można uważać za zjawisko absorpcji chemicznej, która zachodzi na powierzchni cząsteczek żywicy. Oczywiście, iż po oczyszczeniu większych ilości zanieczyszczonej wody, żywica wyczerpuje się, lecz daje się w prosty sposób zregenerować.

Problem wody destylowanej, którą nowoczesny przemysł zużywa w dużych ilościach, jest obecnie bardzo ważnym. Dlatego też nowym wynalazkiem zajęła się natychmiast United Waters Softeners, która czyni próby zastosonania go na szeroką skalę.

Lig.

NOWY MATERIAŁ PLASTYCZNY DO UTRWALANIA ŚRUB. *Mine and Quarry Engineering. 1937, z czerwca, str. 233.*

W Anglii wyprodukowano nowy materiał plastyczny „Philphug". Materiał ten służy do utrwalania śrub w drewnie. Trudnością przy wkręcaniu śrub jest zabierająca wiele czasu czynność wykonywania dokładnego otworu odpowiadającego wymiarami śrubie.

„Philphug" jest plastykiem na podstawie azbestu, zawierającym antykorozyjny materiał, zapobiegający korozji śruby. Dostarczony jest w formie suchej. W chwili użycia zmiękcza się go, formuje zatyczką, którą wtyka się do otworu w drewnie czy murze, po czym bezpośrednio, nie czekając na wyschnięcie materiału, wkręca się śrubę.

Materiał plastyczny przylega do otaczającego go tworzywa niezależnie od tego, jakie ciśnienie nań wywarto. — Plastyk jest tani i nie wymaga przy pracy nim żadnych specjalnych narzędzi.

Lig.

ZASTOSOWANIE ŻYWIC SZTUCZNYCH W KONSTRUKCJACH LOTNICZYCH. POSTĘP W PRODUKCJI PŁYT ZBROJOWYCH. *La Revue Génerale des Matiers Plastiques. 1937, nr 3, str. 89 — supl.*

Firma Aero Research Limited w Anglii przeprowadziła próby z zastosowaniem nowego materiału plastycznego, specjalnie wyprodukowanego do celów budowy samolotów. Materiał plastyczny nie wzmocniony nie nadawałby się na budowę samolotów; dlatego to, jako wzmocnienie, zastosowano tkaninę. Tkaniną napojoną żywicą prasuje się pod ciśnieniem, przy czym równocześnie następuje hartowanie żywicy.

Dotychczasowe próby z nowym materiałem pozwalają spodziewać się dobrych wyników. *Lig.*

MATERIAŁY PLASTYCZNE W FABRYKACJI BRONI. *Revue Générale des Matiers Plastiques. 1937, nr 3, str. 73 — supl.*

Po wskazaniu licznych nowych zastosowań materiałów plastycznych, podaje nam autor pewne próby stosowania ich do wyrobu materiałów wojskowych — broni i amunicji. Próby te wykonuje się obecnie w Anglii. Jako ciekawsze z nich wymieniono próby wyrabiania kół do armat, kolb karabinowych, oraz zastosowanie do produkcji bomb i granatów.

Znaczenie tych doświadczeń jest duże ze względu na czynnik ciężaru, który zmniejsza się wybitnie przy użyciu mas plastycznych. Dotychczasowe próby pozwalają przypuszczać, iż w wymienionej dziedzinie wkrótce zapanują masy plastyczne. *Lig.*

FILTR Z MATERIAŁÓW PLASTYCZNYCH. *Chem. and. Metall. Engin. 1937, nr 9, str. 504.*

Haveg Corp., Newarke, Del. podjęło ostatnio produkcję filtrów ssących, odlewanych w jednym kawałku z żywic fenolowo-formaldehydowych. Jak widać na ilustracji, celem ułatwienia osuszania, na dnie porobiono wgłębienia i rowki osuszające. Filt jest odporny na prawie wszystkie kwasy i cały szereg innych chemikaliów; może on być używany stale w temperaturze 265° F. *Lig.*

MATERIAŁ UWARSTWIONY Z ŻYWICĄ FENOLOWĄ JAKO IZOLATOR ELEKTRYCZNY. *Shunzo Sugimoto i Shoichi Matsumura. Imp. Ind. Research. Inst. Csaka. 1936, nr 8, str. 1—27.*

Z tkaniny, papieru i żywic fenolowych użytych jako surowców, sporządzono materiały uwarstwione i przestudiowano wpływ zmian w sposobach produkcji na ich własności elektryczne. Produkty z heksametylenotetraminy trójfenolu (r) są daleko lepsze niż produkty z bakelitu. Autorom udało się spreparować żywice z fenolu i formaldehydu bez zastosowania czynników kondensujących. Produkt otrzymany w ten sposób ma własności elektryczne i odporność na wodę daleko lepsze nawet niż produkt otrzymany z I. *Lig.*

O PRZEWODNICTWIE CIEPLNYM MATERIAŁÓW SZTUCZNYCH. *A. S. Die Wärme, 1937, nr 40, str. 660.*

Duże znaczenie w elektrotechnice ma przewodnictwo cieplne mas sztucznych, używanych do izolowania.

W publikacji S. Erk'a, A. Keller'a i H. Poltz'a opisano przyrząd, pozwalający na pomiary przewodnictwa cieplnego na drodze porównawczej. Jako płytka porównawcza służy płytka ze szkła „crown borowy 23890" o oznaczonej uprzednio — dokładnie — wartości przewodnictwa cieplnego. Dokładność pomiarów przewodnictwa cieplnego mas sztucznych według opisanej metody wynosi ± 2%.

Autorzy zbadali 46 różnych materiałów. Wyniki zestawili w tabeli, zestawiając równorzędnie gęstości badanych materiałów.

Masy prasowane fenolowe z napełniaczami organicznymi lub bez napełniaczy mają liczby przewodnictwa stosunkowo mało się różniące. Napełniacze nieorganiczne zmniejszają przewodnictwo trzykrotnie.

Na podstawie uzyskanych wyników nie da się jeszcze podać dokładnych danych o wpływie poszczególnych czynników (napełniaczy, warunków prasowania itp.) na przewodnictwo cieplne mas sztucznych. *Lig.*

ŻYWICE SYNTETYCZNE W ZASTOSOWANIU DO BUDOWY APARATURY CHEMICZNEJ. *Chem. Agc. 34, 1937, nr 928, str. 317.*

Największe znaczenie posiadają żywice formaldehydo-fenolowe. Posiadają one dużą wytrzymałość mechaniczną, dobre własności fizyczne, odporność na korozję i przy zmieszaniu z azbestem tworzą mocno związany materiał. W szczególności ma duże zastosowanie żywica syntetyczna znana pod nazwą „Haweg". Z materiału tego wyrabia się aparaturę rozmaitych wymiarów; np. naczynia cylindryczne bez szwu wyrabia się o średnicy powyżej 2,7 m i o odpowiedniej wysokości. „Haweg" jest lżejszy od żelaza 5 razy, co ułatwia montaż i przewóz aparatury. Zbiorniki o bardzo dużych wymiarach zabezpiecza się od wpływów mechanicznych pionowo ułożonymi klepkami ściągniętymi za pomocą stalowych obręczy. Badania wykazały, że na skutek bardzo małego przewodnictwa ciepła „Haweg'a" zyskuje się w zużyciu pary ok. 75%.

Z masy „Haweg" można wyrabiać części pomp, które podlegają uderzeniom, wibracji i innym działaniom. Z masy tej wykonywuje się wirniki, które wobec małego ciężaru właściwego mogą pracować przy znacznie większych szybkościach, a zatem i z większą wydajnością. Z masy „Haweg" wyrabia się ramy i płyty filtracyjne dowolnych wymiarów. Przy bardzo wysokich ciśnieniach należy „Haweg" wzmacniać konstrukcją żelazną.

Z „Haweg'u" sporządza się również rury od 1" do 10" średnicy o naturalnej długości (2,7 m) na ciśnienie do 5 atm. i normalną temperaturę. Na wyższe ciśnienia należy rury wzmacniać.

Do łączenia osobnych części z masy „Haweg" stosuje się specjalny kit-cement, który nosi nazwę „Hawegit". Cement ten twardnieje na zimno. Przechowuje się go w naczyniu hermetycznie zamkniętym w postaci pasty, a przed użyciem rozcieńcza alkoholem z kwasem siarkowym.

W celu zapobiegnięcia nagryzaniu kw. siarkowym, zawartym w cemencie, żelaza, betonu itp. należy je przed nałożeniem „Hawegitu" pokryć lakierem z żywicy syntetycznej. *Wth.*

MIPOLAM W ZASTOSOWANIU DO BUDOWY APARATURY CHEMICZNEJ. *H. Lutz. Wärme 60. 1937, nr 27, str. 428.*

Mipolam zwraca na siebie uwagę dzięki wysokiej odporności chemicznej i zdolności przyjmowania dowolnej formy, oraz dowolnego stopnia twardości. Istnieją twarde gatunki mipolamu („U") i gatunki o twardości skóry i gumy. Fizyko-mechaniczne własności gatunku „U" charakteryzują się następującymi liczbami:

C. wł. 1,38
Wytrzymałość na udarowe zginanie 100 $kg/cm/cm^2$
Wytrzymałość na rozrywanie 600 kg/cm^2
Rozciągliwość 17—20%
Spółczynnik sprężystości 30—40 tys. kg/cm^2
Twardość wg VDE 0302 1000 kg/cm^2
Wytrzymałość na ciepło wg. Vicat 89°
Spółczynnik rozszerzalności cieplnej 65.10^{-6} $(e)^{-1}$
Przewodnictwo cieplne 0,12 kkal/m. godz. °C.

Surowcem dla większości gatunku mipolamu jest chlorek poliwinylu (Polyvinylchlorid), dla innych gatunków mieszanina polimeryzatów.

Zachowanie się mipolamu pod wpływem różnych korodujących substancji charakteryzuje poniższe zestawienie:

Alkohol, amoniak, benzyna, kw. octowy 10%, 30% i stężony, kw. fluorowodorowy, NaOH 10%, 20%, 30%, 50% roztwór, oleje mineralne, oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce, kwas azotowy 10% i 30%, kwas solny 10% i 30%, kwas siarkowy 10%, 35% i stężony oraz stężony 45° C, siarkowodór, roztwór sody 10% i 30% nie korodują.

Aceton powoduje pęcznienie i rozpad;

Eter i benzen korodują;

Chlorowane węglowodory (za wyjątkiem CCl_4) powodują pęcznienie i rozpuszczają się;

Cykloheksanon — rozpuszcza;

Octan amylu — powoduje pęcznienie i rozpad.

Łączenie rur i sporządzanie kształtek można uskuteczniać zarówno sposobem termicznym jak i mechanicznym. Np. syfon można wykonać z prostki zginając ją po uprzednim napełnieniu piaskiem i nagrzaniu dookoła szablonu. Najprostszy sposób łączenia rur polega na tym, że koniec jednej rury rozszerza się w stanie nagrzanym i wkłada do niego zimny koniec drugiej rury. Zastosowanie specjalnego kleju pozwala na otrzymywanie szczelnych i mocnym połączeń. Łączenie rur możliwe jest również za pomocą nakręcania na mufy. Rury różnej średnicy łączą za pomocą kleju. Wykonywanie rozmaitych kształtek można przeprowadzać także już na miejscu zastosowania rury.

Przy instalacjach i praktycznym wykorzystaniu mipolamowych rur należy mieć na uwadze, że można te rury stosować tylko najwyżej do temp. 80°, przy czym już w 65° mipolam zaczyna stawać się plastycznym.

Głównie rury z mipolamu znajdują zastosowanie przy przepływie cieczy w normalnej temp. i pod ciśnieniem. Dzięki swoim własnościom dielektrycznym, rury mipolamowe mogą być stosowane w różnych elektrycznych procesach. Zastosowanie mipolamu nie ogranicza się tylko do robienia rur, może on być stosowany w postaci płytek, cegiełek (do wykładania zbiorników), do zabezpieczania powierzchni metalowych itd.

Miękkie masy mipolamowe składają się z chlorków poliwinylu, zmiękczacza i czasem wypełniacza. Te masy mogą być przerabiane i stosowane jak guma. Są one przy tym odporne na starzenie się.

Wth.

WYKAZ ARTYKUŁÓW I NOTATEK Z LITERATURY MAS PLASTYCZNYCH DRUKOWANYCH W NUMERACH POPRZEDNICH „PRZEGLĄDU CHEMICZNEGO".

Materiały plastyczne, ich znaczenie, produkcja i zastosowanie — Inż. Mieczysław Grochowski, r. 1937, nr. 8, str. 258.

Furfural z odpadków roślinnych (rec. LH.) r. 1937, nr 8, str. 276.

O kinetyce termicznych reakcji polimeryzacji (rec. JLi.) r. 1937, nr 8, str. 276.

Sprawozdanie z „Plastics" r. 1937, nr 8, str. 276.

Własności ruchowe łożysk z prasowanych mas sztucznych (rec. JLi.) r. 1937, nr 8, str. 277.

Zużycie materiałów plastycznych w przemyśle elektrotechnicznym w Anglii (rec. JLi.) r. 1937, nr 8, str. 277.

O kinetyce polimeryzacji łańcuchowej (rec. Lig.) r. 1937, nr 12, str. 439.

Soczewki optyczne z odlewanych mas plastycznych (rec. Lig.) r. 1937, nr 12, str. 440.

Nowoczesne materiały do powlekania z żywic syntetycznych (rec. Lig.) r. 1937, nr 12, str. 440.

Nowe tendencje przy wyrobie materiałów prasowanych (rec. Lig.) r. 1937, nr 12, str. 440.

Rozwój techniki prasowania ze szczególnym uwzględnieniem chemicznego punktu widzenia (rec. Lig.) r. 1937, nr 12, str. 441.

Red.

NOTATKI BIBLIOGRAFICZNE

Inż. Tadeusz Zboiński — ZARYS GOSPODAROWANIA WODĄ W REJONACH PRZEMYSŁOWYCH I DLA CELÓW PRZEMYSŁOWYCH. *„Gospodarka wodna" 3.326-27 (1937).* Umieszczanie wodociągów i zakładów przemysłowych (ścieków) nad rzekami i zlewiskami wód.

A. Skąpski, W. Kita, S. Orzechowski — WIELKOŚĆ ZIARNA AUSTENITU I METODY JEGO WYKRYWANIA. *„Hutnik" 10. 1—12. (1938).* Przegląd metod na podstawie literatury.

Z. Warczewski — PALIWO I ENERGIA NAPĘDOWA W HUTNICTWIE ŻELAZNYM. *„Hutnik" 10. 18—23 (1938).* Charakterystyka różnych paliw, zwłaszcza gazowych. Gospodarka paliwem gazowym w hucie.

S. Wortman — DOLOMIT STALOWNIANY I JEGO ROLA W ZASADOWYM PIECU MARTINOWSKIM. *Hutnik 10. 13—18 (1938).*

M. Słowikowski — POLSKI PRZEMYSŁ PRZETWÓRCZY W MIĘDZYNARODOWYCH POROZUMIENIACH KARTELOWYCH. *Polska Gospodarcza 19. 44—47 (1938).* Dane dotyczące 49 porozumień kartelowych (w tym 24 w przem. chemicznym i 2 w spożywczym) i uwagi o wpływie ich na eksport polski. Autor uważa ten wpływ za dodatni.

St. Walas — ZAGADNIENIE PRODUKCJI KRAJOWYCH SUROWCÓW ZASTĘPCZYCH W PRZEM. WŁÓKIENNICZYM. *Polska Gospodarcza 19. 52—55 (1938).* Wrażenia z wycieczki do Włoch, wiadomości o włoskim przemyśle włókien syntetycznych i uwagi o przemyśle krajowym.

ROZWIĄZANIE 2 MIĘDZYNARODOWYCH POROZUMIEŃ KARTELOWYCH. *Polska Gospodarcza 19. 97—98 (1938).* Działalność międzynarodowych karteli wyrobów azbestowych i drożdży.

Jan Zimowski — FALE ULTRADŹWIĘKOWE I ICH WŁASNOŚCI. *„Przyroda i technika". 17. 15—22 (1938).* Sposoby otrzymywania i dotychczasowe stosowanie z uwzględnieniem stosowania chemicznego (fotografia, koloidy).

Inż. T. Żyliński — NAMIASTKI WEŁNY I BAWEŁNY. *„Przyroda i Technika" 17. 22—30 (1938).* Statystyczne dane, problem kotoniny, włókien ciętych i lanitalu.

Inż. Tadeusz R. Wojciechowski — ZAGADNIENIE SUROWCA DRZEWNEGO DO WYROBU CELULOZY. *„Przyroda i Technika“ 17. 31—35 (1938).* Stan obecny produkcji celulozy i plan rozbudowy przemysłu celulozowego.

Inż. Tadeusz Piotrowski — O PRODUKCJI GLINU W NIEMCZECH. *„Technik“ 11. 7— 9 (1938).* Krótki przegląd metod przeróbki boksytów oraz elektrolizy tlenku glinu.

Inż. H. Woloniszewski — CZY SŁUSZNY JEST ZARZUT CZYNIONY ETEROWEJ METODZIE Dr J. ROTKE'GO, ŻE RAZEM Z ŻELAZEM PRZECHODZI DO ETERU TAKŻE CZĘŚCIOWO MIEDŹ? *„Technik“ 11. 10—14 (1938).* Odparcie zarzutów postawionych powyższej metodzie stosowanej przez autora przy analizie blach żelaznych pokrytych stopem miedzi z niklem.

PRZEGLĄD PATENTÓW POLSKICH

Listopad 1937.

P. P. 25656 Sposób ROZPYLANIA paliwa ciekłego oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.

„ 25670 Sposób otrzymywania czystej MIESZANINY tlenku węgla i wodoru.

„ 25721 Sposób wytwarzania trwałych EMULSJI TRANOWYCH, zawierających fosfor.

„ 25606 Sposób ciągłego wytwarzania ARKUSZY z dyspersyj kauczukowych.

„ 25614 Sposób wytwarzania CYNKU z metalicznego pyłu cynkowego.

„ 25696 Sposób EMALIOWANIA.

„ 25689 Sposób powiększania POŁYSKU powierzchni cynkowyh.

„ 25692 Drut do SPAWANIA żelaza i stali oraz ich stopów.

„ 25725 Sposób ROZSZCZEPIANIA materiału celulozowego i urządzenie do przeprowadzenia tego sposobu.

„ 25688 MASKA przeciwgazowa.

„ 25711 MASKA przeciwgazowa.

„ 25661 Sposób przyśpieszania TWARDNIENIA zaprawy i betonu.

„ 25660 Sposób wytwarzania CEMENTU hutniczego.

„ 25667 BETON do budowy nawierzchni drogowych i podobnych celów oraz sposób jego wytwarzania.

„ 25622 Sposób wymiany i USUWANIA z cieczy substancji rozpuszczalnych.

„ 25707 Sposób obróbki MUŁU z wód ściekowych.

B. K.

Grudzień 1937.

P. P. 25733 Alfred Otto Hertzsch. PALNIK GAZOWY na płynne paliwo.

„ 25809 J. G. Sposób PRANIA MATERIAŁÓW włókienniczych oraz środek do prania tym sposobem.

„ 25838 I. G. Sposób APRETUROWANIA materiałów włóknistych.

„ 25766. Deutsche Hydriewerke A. G. Sposób OTRZYMYWANIA WYBARWIEŃ na włóknie celulozowym.

„ 25785 John Stanley Heaton. Sposób wytwarzania na włóknie NIEROZPUSZCZALNYCH barwników azowych.

„ 25734 Wacława Kowalska. Sposób ZESTALANIA ALKOHOLI ciekłych.

„ 25779 František Hejduk i Jan Neumann. URZĄDZENIE do mieszania dwóch lub większej liczby cieczy.

P. P. 25750 Imperial Chemical Industries Limited. Sposób ODZYSKIWANIA SIARKI z mieszanin gazowych.

„ 25758 TESP. Sposób WYPŁUKIWANIA soli kuchennej z kainitu naturalnego.

„ 25798 Potash Company of America. Sposób PRZERÓBKI sywinitu.

„ 25743 Carbide and Carbon Chemicals Corp. Sposób WYTWARZANIA ketonu tetradecylowego oraz alkoholu tetradecylowego i jego pochodnych.

„ 25729 Schering-Kahlbaum A. G. Sposób wytw. PRODUKTÓW REDUKCJI męskich hormonów płciowych oraz podobnie zbudowanych związków szeregu cyklopentanowielohydro-fenantrenowego.

„ 25808 Henkel et Cie, G. m. b. H. Sposób wytwarzania ŚRODKÓW do zwilżania, prania, czyszczenia, emulgowania i podobnych celów.

„ 25736 Schering-Kahlbaum A. G. Sposób wytwarzania organicznych ZWIĄZKÓW RTĘCIOWYCH.

„ 25763 F. Hoffman — La Roche et Co. Sposób wytwarzania chlorowcowych POCHODNYCH PIRYDYNY.

„ 25757 F. Hoffman — La Roche et Co. Sposób wytwarzania PODWÓJNYCH ZWIĄZKÓW dwualkylo-podstawiowych amidów kwasu 3, 5-dwumetylo-izoksazolo — 4 karbonowego.

„ 25837 Stanisław Przyłęcki i Krystyna Czaykowska. Sposób ROZDZIELANIA AMINOKWASÓW wzgl. ich soli na poszczególne grupy aminokwasów, względnie ich soli o charakterystycznych wartościach chemicznych.

„ 25822 F-a E. Merck. Sposób WYTWARZANIA dwupodstawiowych amidów kwasu kumaryno- 3 karbonowego.

„ 25803 I. G. Sposób wytwarzania zasadowych produktów kondensacji alifatycznych ZWIĄZKÓW WIELOAMINOWYCH oraz wytwarzania z nich czwartorzędowych związków amonowych.

„ 25728 Fritz Wagner. OCZYSZCZACZ wody zasilającej w parowozach.

„ 25827 Albert François Lebru. WYMIENNICA ciepła do cieczy i gazów.

„ 25835 I. G. Sposób wytwarzania BARWNIKÓW AZOWYCH.

P. P. 25804 Fritz Rostler. Sposób otrzymywania WĘGLOWODORÓW NIENASYCONYCH z odpadkowych materiałów rafinacyjnych, otrzymywanych przez rafinację olejów mineralnych kwasem siarkowym.

„ 25815 „Galicja" Sp. Akc. Sposób otrzymywania ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH z kwaśnych odpadków porafinacyjnych.

„ 25774 Gewerkschaft Mathias Stinnes. Sposób SĄCZENIA i dokładnego oczyszczania wyciągów węglowych.

„ 25799 I. G. Sposób WYTWARZANIA ZABARWIONYCH produktów sztucznych zwłaszcza nici jedwabiu sztucznego.

„ 25800 I. G. Roztwór PRZĘDZALNICZY do wytwarzania matowych włókien jedwabiu sztucznego.

„ 25756 Alsa S. A. Sposób wytwarzania PUSTYCH WEWNĄTRZ włókien sztucznych jedwabiu wiskozowego.

„ 25726 E. Wł. Tuszycki. Sposób wytwarzania środka do USUWANIA WŁOSÓW.

„ 25764 Baker et Company. Sposób ZABEZPIECZANIA od nagryzania przez szkło roztopione lub szkło w stanie plastycznym powierzchni urządzeń szklarskich oraz materiał ochronny służący do tego celu.

„ 25836 Oszkär Tauchner. Mydło z SZORSTKĄ POWŁOKĄ OCHRONNĄ.

„ 25760 Flaschengas, Geräte G. m. b. H. Zawór, regulujący ilość pobieranego gazu ze zbiornika na SKROPIONY WĘGLOWODÓR.

P. P. 25768 Edward Drozdowski. TERMOREGULATOR gazowy do regulacji przepływu gazu.

„ 25810 Emil Fabritius. Urządzenie DO ZASILANIA wodnoczadowym gazem silników spalinowych, pracujących ze wstępnym sprężaniem.

„ 25841 Akumulatoren-Fabrik A. G. Sposób LUTOWANIA PŁYT AKUMULATOROWYCH ze stopów ołów-wapń.

„ 25775 Emmerich Haimann i „Impa" G. m. b. H. BOMBA przeciwpożarowa.

„ 25776 Akciová společnost, dřive Škodový závody. URZĄDZENIE w broni palnej powodujące całkowite spalanie się ładunków miotających.

„ 25740 „Nitrokemia" Ipartelepek Részvenytársaság. Sposób STABILIZOWANIA skrobi nitrowanej.

„ 25741 „Nitrokemia" (pełny tytuł wyżej). Sposób SUSZENIA skrobi nitrowanej.

„ ,25817 „Nitrokemia". Sposób NITROWANIA skrobi.

„ 25746 Imperial Chemicals Industries Limited. Sposób wytwarzania NIEPRZEMAKALNYCH LONTÓW do nabojów rozsadzających i urządzenie do wykonywania tego sposobu.

„ 25782 Paul Zigerli. Sposób oczyczania WODY ŚCIEKOWEJ.

„ 25834 Hans Bohunek, Heims Hoch i Georg Mayerhofer. Sposób HYDROLIZOWANIA materiałów celulozowych za pomocą stężonego fluorowodoru. *B. K.*

SKRZYNKA ZAPYTAŃ

Pytanie 1.

Czy są przepisy kim należy i można posługiwać się do pewnych prac poruczonych i samodzielnych?

Pytanie 2.

Czy można posługiwać się robotnicą jednocześnie do prac fabrycznych i w razie potrzeby w laboratorium?

Pytanie 3.

Czy do samodzielnych analiz bez nadzoru można używać robotnicy (chodzi o oznaczenie N — białka w proteinie)?

Prosimy P. T. Czytelników o nadsyłanie odpowiedzi.

KOMUNIKATY

Sprawa tytułu inżyniera

Ustawa o tytule inżyniera — jak to można było przewidzieć — została przyjęta przez Komisję Oświatową Sejmu bardzo nie przychylnie. Komisja ta powołuje rzeczoznawców do dokładnego wyświetlenia sprawy. Cała prasa codzienna i całe społeczeństwo ustosunkowało się zupełnie jednoznacznie do nowej ustawy; nastrój czynników decydujących także uległ dużej zmianie.

Projekt ustawy o przymusowym zrzeszeniu inżynierów

Min. P. i H. rozesłało projekt ustawy o przymusowym zrzeszeniu inżynierów, który przedyskutowano w różnych Towarzystwach Technicznych. Opinia Kół Technicznych jest znowu jednolita. Stworzono wobec tego z inicjatywy Władz i Związków inżynierskich trzy komitety, które mają rozważyć zagadnienie najlepszego zorganizowania inżynierów. Do dnia 20 marca br. ma zostać uzgodniony wspólny projekt ustawy.

Z Okręgu Warszawskiego

Walne Zebranie Okr. Warszawskiego. 28 stycznia br. odbyło się Walne Zebranie członków Okręgu Warszawskiego Z. I. Ch. R. P. Obecnych było 77 osób. Zebraniu przewodniczył kol. B. Przedpełski.

Po przyjęciu protokołu poprzedniego Walnego Zebrania odczytano sprawozdania: Prezydium Okręgu, Sekretariatu, Sekcyj oraz Komisji Rewizyjnej. Sprawozdania wykazały znaczne ożywienie działalności Okręgu w porównaniu z rokiem ubiegłym. Ilość członków Okręgu wynosi obecnie 377 osób (302 w r. 1936). Bilans zamknięto sumą 9 572 zł 96 gr. Z dochodu 1 143 zł 24 gr uzyskanego z wydanego „Kalendarza Chemicznego" utworzono zaczątek funduszu wydawniczego „Kalendarza Chemicznego na rok 1939/40, do opracowania którego już przystąpiono.

Po dyskusji nad sprawozdaniami na wniosek Komisji Rewizyjnej uchwalono dla ustępującego Zarządu absolutorium.

W związku ze sprawozdaniem kol. kol. Zmaczyńskiego i Otwinowskiego z działalności N. O. I., przyjęto jednogłośnie następujący wniosek:

„Walne Zebranie Okręgu Warszawskiego Z. I. Ch. R. P. poleca Zarządowi Okręgu w sposób najbardziej stanowczy zająć się sprawą obrony praw tytułu inżynierskiego". Poza tym uchwalono wniosek o ograniczeniu udzielania pożyczek koleżeńskich do wysokości 1 000 zł.

Nowy Zarząd Okręgu wybrano w następującym składzie: kol. kol. prezes — Z. Otwinowski, v-prezes — S. Szymankiewicz, sekretarz — J. Pomorski, skarbnik — K. Cybulski, członkowie Zarządu — J. Bobińska, J. Horski, J. Piaskowski, B. Strzelczyk, Z. Pilat. Do Komisji Rewizyjnej weszli: kol. kol. M. Polaczek, T. Pyzel, J. Wierusz-Kowalski, do Sądu Koleżeńskiego kol. kol. prof. J. Zawadzki, prof. T. Urbański i T. W. Jezierski. Delegaci Okręgu Warsz. na Zjazd Delegatów: kol. kol. J. Pfanhauser, S. Szymankiewicz, K. Cybulski, J. Bobińska, Z. Brzozowska, T. Brzozowski, J. Pomorski, M. Głowacka, B. Roga, J. Gepnerówna, Z. Wojnicz-Sianożęcki, M. Mączyński, T. W. Jezierski, K. Muszkat, J. Krzyżkiewicz, H. Starczewska-Chorążyna, B. Kalinowski, J. Szymański, J. Wierusz-Kowalski, W. Potocka, T. Urbański, S. Korolec, B. Strzelczyk.

Dnia 8-go marca odbędzie się w lokalu Związku, Krucza 14 o godz. 18-ej odczyt prof. Czesława Grabowskiego pt. „Zagadnienie kształcenia chemików w zakresie inżynierii chemicznej" wraz z dyskusją.

Z Okręgu Poznańsko-Pomorskiego

W bieżącym roku Zwyczajne Walne Zebranie członków Okręgu Poznańsko-Pomorskiego odbyło się w dniu 2-go lutego w Bydgoszczy. Zebranie zagaił prezes kol. Opęchowski, zapraszając na przewodniczącego kol. Czajkowskiego, na sekretarza kol. Sławińskiego, a na assesora kol. Prawdzica-Laymana. Po odczytaniu protokołu z poprzedniego Walnego Zebrania kol. Opęchowski w imieniu ustępującego Zarządu złożył sprawozdanie, podkreślając silny wzrost zainteresowania kolegów sprawami Związku, dowodem czego jest liczny udział członków w tegorocznym Zebraniu, na które przyjechali koledzy z Inowrocławia, Poznania, Torunia i nawet tak odległych miast jak z Tczewa i Gdyni.

Rok 1937 zaznaczył się wybitnie silnym wzrostem ilości członków (z 24-ch w marcu 1937 r. do 45-ciu na 1. II. 1938 r.), oraz regularnością wpływu składek członkowskich, a mianowicie: wg ilości członków 1937 r. winno było wpłynąć 357 składek, wpłynęło zaś 417 (nadwyżka spowodowana została znaczną spłatą zaległych wkładek).

Rządowy projekt o tytule inżyniera wywołał ogólną dyskusję, przy czym jednogłośnie uchwalono przyłączyć się do ogólnie znanych protestów świata inżynierskiego przeciwko projektowi ustawy oraz dla zadokumentowania swej solidarności ze stanowiskiem N. O. I. uchwalono nałożyć na wszystkich członków Okręgu nadzwyczajną, jednorazową daninę w wysokości od 5 zł wzwyż, celem zasilenia funduszu specjalnego N. O. I. Na tenże cel uchwalono również przeznaczyć część funduszu Okręgu.

W wolnych wnioskach przez aklamację uchwalono wyrazić szczere uznanie dla Redakcji Przeglądu Chemicznego za owocną pracę dla dobra Z. I. Ch.

Po zamknięciu obrad członkowie Koła w Bydgoszczy wśród ogólnie miłego i serdecznego nastroju podejmowali obecnych obiadem.

Na listę członków wpisano Kolegów:
Piechulek Wacław inż. — Wilno, Zygmuntowska 12.
Tarnowski Zygmunt inż. — Opalnica, Cukrownia.

Z Okręgu Lwowskiego

Dnia 16 lutego odbył się odczyt Prof. Dr Kazimierza Ihnatowicza pt. „Nowsze prace z dziedziny technologii mydła".

Dnia 18 lutego odbyło się posiedzenie Zarządu Okr. Lwowskiego, na którym w poczet członków przyjęto Kolegów:

członek zwyczajny:
Wandycz Damian inż. dyr. — Lwów, Nabielaka;
członkowie nadzwyczajni:
Chechłowski Karol inż. — Lwów, Issakowicza 18.
Jamro Jan inż. — Borysław, Sokoła 2.

Stan liczebny członków w chwili obecnej wynosi 175 osób.

Na dzień 2 marca br. na podstawie § 44 Statutu Zarząd Okr. Lwow. Z. I. Ch. R. P. zwołuje w pierwszym terminie o godz. 19-tej, w drugim terminie o godz. 19,30 zwyczajne Walne Zebranie członków Okr. Lw. w sali Chemii Ogólnej w gmachu Chemii Politechniki Lwowskiej z następującym porządkiem dziennym:

1. Zagajenie i wybór Prezydium,
2. Odczytanie protokołu z ostatniego Walnego Zebrania,
3. Sprawozdanie Przewodniczącego z działalności Okręgu,
4. Sprawozdanie Kierowników Agend,
5. Sprawozdanie Komisji rewizyjnej,
6. Wnioski ustępującego Zarządu,
7. Wybór delegatów i nowych Władz,
8. Wnioski i interpelacje.

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P. Redaktor odp.: Prof. Dr Tadeusz Kuczyński.
Sekretarz Redakcji: Inż. Stefan Szybalski.
Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204-51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.